BAND 107 JUNI 1944 Postverlagsort Dresden HEFT 3

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft,**

UNIVERSITY OF HAWAII
OCT 14 1946
LIBRARY

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Unter besonderer Mitwirkung von

L. EBERT WIEN · G. F. HÜTTIG PRAG · E. MANEGOLD DRESDEN · G. SCHEIBE MÜNCHEN

nach 36jähriger Leitung durch

WOLFGANG OSTWALD †
(1907—1943)

herausgegeben von

H. ERBRING MÜNCHEN · F. HORST MÜLLER LEIPZIG · W. SCHEELE WUPPERTAL/HANNOVER

REFERATENTEIL: R. E. LIESEGANG, FRANKFURT; PATENTTEIL: J. REITSTÖTTER, BERLIN

INHALT

Aus dem Institut für Kolloid- und Bäderforschung, Bad Homburg v. d. H.

Liesegang, R. E. (Frankfurt a. M.), Ernst Küster und die Kolloidchemie. Zum 70. Geburtstag (mit 1 Abb.) 161

Aus dem Institut für Zellstoff- und Papierchemie, Darmstadt (Leiter: Prof. Dr.-Ing. G. Jayme).

Jayme, G., und **J. Wellm** (Darmstadt), Die Xanthogenierung zellulosehaltiger Fasern in Emulsion zwecks Bestimmung der Xanthogenatviskosität und des Durchschnittspolymerisationsgrades. I. Entwicklung einer neuen Meßmethodik. 13. Mitteilung (mit 7 Abb.) 163

Aus dem Anorganisch-Wissenschaftlichen Laboratorium des Werkes Leverkusen der I. G. Farbenindustrie A. G.

Noll, W. (Leverkusen), Anwendung der Elektronenmikroskopie beim Studium hydrothermaler Silikatreaktionen (mit 27 Abb. auf 2 Tafeln) 181

Aus dem Forschungs- und Entwicklungslaboratorium Dr. H. Seemann, Freiburg i. Br.

Seemann, H. (Freiburg i. Br.), Die wandernden Schlieren in elektronenoptischen Bildern von hochisolierenden Einkristallen, insbesondere Molybdänoxyd (mit 8 Abb. auf einer doppelseitigen Tafel) 190

Aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald.

Nagel, P., G. Jander und **G. Scholz** (Greifswald), Über Kondensations-Aerosole: Quecksilbernebel und Bleioxydrauche (mit 6 Abb.) 194

Aus dem Institut für Kunstfaserforschung an der Technischen Hochschule München und der Keramischen Versuchsanstalt von Villeroy und Boch, Dresden.

Erbring, H. (München) und **H. Lehmann** (Dresden), Austauschreaktionen an Na-Bentoniten mit großvolumigen organischen Kolloidionen (mit 4 Abb.) 201

Aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Breslau (Direktor: Prof. Dr.-Ing. P. Böning).

Agular, H. (Berlin), Der Einfluß des Trocknungsgrades und der Temperatur auf die Rückspannung bei Isolierstoffen (mit 8 Abb.) 205

Aus den Instituten für Kolloid- und Bäderforschung, Bad Homburg v. d. H.

Liesegang, R. E. (Frankfurt a. M.), Kolloidchemie des Bindegewebes 210

Fortsetzung umstehend

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Referate:

II. Film- und Fadenforschung 213
IV. Methoden, Apparate und Analyse . . 213
VI. Biochemie und Medizin 214
VII. Technische Kolloidforschung 216

Bücherbesprechungen:

Bergmann, L., und Cl. Schaefer, Lehrbuch der Experimentalphysik zum Gebrauch bei akademischen Vorlesungen und zum Selbststudium 220
Walden, P., Geschichte der organischen Chemie seit 1880 220
Rupp, E., Berichte des Kuratoriums der Forschungs- und Lehranstalt für das Buchgewerbe zu Leipzig . . . 221
Runge, F., Organometallverbindungen. Die organische Synthese mit Hilfe von Organometallverbindungen 221
Harms, H., und R. Grafe-Klapproth, Randbedingte Kugelpackungen und Modellversuche zur Raumbeanspruchung von Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen 221
Poethke, W., Grundlagen des chemischen Rechnens . . 222
Aehnelt, W. R., Entfärbungs- und Klärmittel 222
Hostettler, H., Die gärungschemischen Vorgänge im Hartkäse 222

Berichtigung 222

Autoren-Register 223

Sach-Register 231

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Schiebold, E., Beitrag zur Struktur der Zellulose, I., II. und III.
Jayme, G., und J. Wellm, Die Xanthogenierung zellulosehaltiger Fasern in Emulsion zwecks Bestimmung der Xanthogenatviskosität und des Durchschnittspolymerisationsgrades, II.
Balarew, D., Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung, XVII, XVIII, XIX.
Fröhlich, P., und H. Mischung, Über die Gelatine-Farbstoffphosphore. (Zusammenfassender Bericht.)
Lehmann, E., Neue Reaktionen der tierischen Faser.
Scheele, W., Margret Alfeis und Ilse Friedrich, Zur Kenntnis der Rheometrie organischer Gläser, III.
Klenk, E., Über Faserschädigungen beim Bleichen.
Matthes, A., Zur Theorie des Quellungsvorganges an Gelen, II.
Lauer, K., R. Hansen und E. Franke, Zur Kenntnis der Vorreife von Alkali-Zellulosen.
Erbring, H., Weitere Untersuchungen über den Lösungszustand der Zellulose.
Freytag, H., Gestalt und Gestaltwandel von Stoffen im glasigen Zustand mit besonderer Berücksichtigung des Glasfadens. (Versuch eines Entwurfs einer Gestalthypothese der Gläser.)
Liesegang, R. E., Kapillarerscheinungen mit Säurefuchsin.
Fuchshuber, H., Anorganische „Tierformen".
Schulz, G. V., Bemerkungen zur Arbeit von Wo. Ostwald: „Über die Formen der Funktion zwischen Viskosität und Teilchengröße, insbesondere in Lösungen kolloider Stoffe."
Marschall, A., und H. Stauch, Beitrag zur Chemie der Zellulose.
Lieser, Th., und Max Haedicke, Zur Kenntnis der Kohlenhydrate, XVI. Die übermolekulare Konstitution der Zellulose (IV).
Elöd, E., und H. Zahn, Über die Einwirkung von Formamid auf Keratine. Ein Beitrag zur Kenntnis der Superkontraktion.
Löbering, J., Die Kriegsaufgaben der Kunstfaserforschung.

Die „Kolloid-Zeitschrift" erscheint monatlich. Jedes Heft ist 5—6 Bogen stark. 3 Hefte bilden einen Band. **Preis des Bandes RM 18.—.** Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift" zum **Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung.** — Die „Kolloid-Zeitschrift" ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. direkt an den **Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32,** erbeten.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden:

Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul. — Postscheckkonten: Dresden 17417, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Zürich VIII 25401.

Manuskripte werden von den Herausgebern, sowie von den Herren des „Beirates" unter folgenden Anschriften entgegengenommen:

Prof. Dr. H. Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31; Dozent Dr. F. Horst Müller, Mölkau bei Leipzig, Julius-Schreck-Str. 32; Reg.-Rat Dozent Dr. W. Scheele, Wuppertal/Barmen, Christbusch 25.

Prof. Dr. L. Ebert, Wien IX/71, Währinger Str. 42; Prof. Dr. G. F. Hüttig, Prag II, Berggasse 3; Prof. Dr. E. Manegold Dresden-A. 24, Langemarckstr. 66b; Prof. Dr. G. Scheibe, München, Walther-von-Dyck-Platz 1.

Geschäftsführender Schriftleiter: **Dozent Dr. F. Horst Müller, Mölkau bei Leipzig, Julius-Schreck-Str. 32.**

Autoren von Originalarbeiten erhalten bis zu 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

Die Schriftleitung bittet um Verständnis dafür, daß zukünftig bei allen für die Kolloid-Zeitschrift eingesandten Beiträgen besonders strenge Auswahl getroffen und besonderer Nachdruck auf größtmögliche Kürze gelegt werden muß. Knappe Zusammenfassungen am Schlusse der Arbeiten sind nach wie vor notwendig.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften

107. Band | Juni 1944 | Heft 3

Republication to complete this periodical formerly reproduced and distributed in the public interest by United States Office of Alien Property Custodian.
Lithoprinted by EDWARDS BROTHERS, INC., Ann Arbor, Michigan, U.S.A. The quality of this reprint is determined by the printing and paper in the original copy used.
Published by J. W. EDWARDS, PUBLISHER, for Foreign Periodicals. Inc., Ann Arbor, Michigan, U.S.A.

Aus dem Institut für Kolloid- und Bäderforschung, Bad Homburg v. d. H.

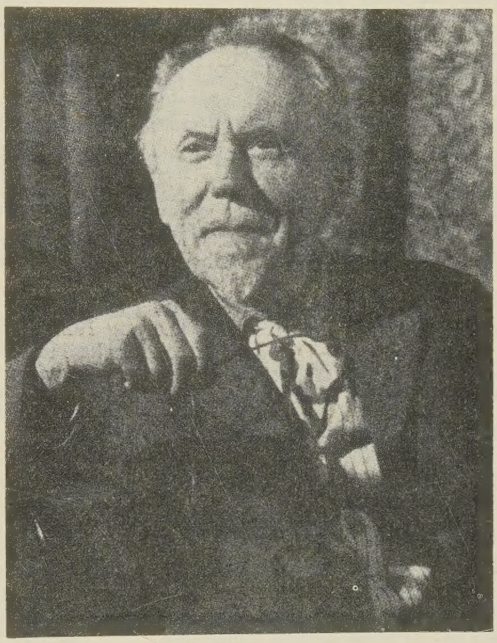
Ernst Küster und die Kolloidchemie.

Zum 70. Geburtstag.

Von Raphael Ed. Liesegang (Frankfurt a. M.).

(Eingegangen am 12. April 1944)

„Zonenbildung in kolloiden Medien" heißt der erste Band der „Beiträge zur entwicklungsmechanischen Anatomie der Pflanzen" von Ernst Küster, dem Ordinarius der Botanik in Gießen. Seine Beiträge über ähnliche Gebiete in der Kolloid-Zeitschrift weisen ihn auch in unseren Kreis. Diese Untersuchungen betreffen meist die örtliche Anordnung von Niederschlägen, die in gallertigen Mitteln entstanden. Das ist ein Gebiet, das dem Herausgeber der „Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie" sehr wichtig sein mußte. Denn bei der Sichtbarmachung von histologischen Strukturen für die mikroskopische Untersuchung durch Farbstoffe und besonders durch Niederschlagsbildungen von Silber usw. muß es nach diesen Erfahrungen oft möglich sein, daß „Artefakte" entstehen, d. h. daß sich Strukturen ausbilden, die vorher gar nicht vorhanden waren. Rhythmische Fällungen von Silber in peripheren Nerven haben als „Frommannsche Linien" jahrzehntelang die Anatomie über den inneren Aufbau der Nerven getäuscht. Der Berichterstatter könnte sehr vieles hierüber anführen, da er auf Anregung von Virchow fünf Jahre in einem neurologischen Institut nur über die bei der Gehirnfärbung auftretenden Artefakte arbeitete.



Ernst Küster

Aber Küster ging weiter: Auch bei der Bildung der natürlichen Strukturen müssen solche Verteilungsarten der Niederschläge im gallartigen Mittel eine sehr wesentliche Rolle spielen. Mit seinen Untersuchungen hofft er „nicht nur einige neue Beiträge zur Morphologie der Gele zu liefern, sondern auch den entwicklungsmechanisch interessierten Botaniker auf brauchbare neue Erklärungsmöglichkeiten aufmerksam zu machen".

Das geht nicht so weit, wie man es nach oberflächlicher Durchsicht seines Buches vielleicht meinen könnte, daß der Mechanismus der rhythmischen Fällung von Silberchromat in einer Gelatinegallerte der gleiche sei wie derjenige der Jahresringe in den Bäumen. Schon die Tatsache, daß Küster in der zweiten Auflage der „Zonenbildung" sich mehr auf die rhythmische Kristallisation stützt, spricht dagegen, daß er den Hauptwert auf die Fällung bei Diffusionen legt. Das Wesentliche ist ihm, daß es sich im Lebenden und im Modell um „innere Rhythmen" handelt. Denn auch bei den Bäumen hat jetzt der äußere Rhythmus der Jahreszeiten nicht mehr jene Bedeutung wie in der ersten Entwicklungsperiode. Eine durch ein Gen übertragene „Gewöhnung" bedingt, daß auch im wechsellosen Klima sogenannte Jahresringe entstehen können. Deren Deutung sollte durch die Laboratoriumsversuche unterstützt werden, wenn dabei die Diffusion auch nicht so sehr in die Augen springt wie z. B. bei den Hexanringen.

Küsters Hauptwerk ist die 1935 erschienene, 700 Seiten starke „Pflanzenzelle", die aus seinen

langjährigen Vorlesungen hervorging. Der Kolloidforscher, welcher Brücken von hier zu seinem Gebiet zu schlagen versucht, findet auch hier reichste Anregung. Es würde sich schon lohnen, aus dem Buche den Anteil der Botaniker an der geschichtlichen Entwicklung der Kolloidchemie herauszuschälen. So war rein botanisch zuerst der Mizell-Begriff von Naegeli. Seine späteren Abwandelungen sind auch für uns bedeutsam. Über Membranen findet man im Inhaltsverzeichnis allein 71 Hinweise. Noch reicher sind die Plastiden bedacht, denen Küster so viele eigene Untersuchungen gewidmet hat. Was darf man von diesen Einheiten, die oft nur kolloide Größe besitzen, als lebend bezeichnen? Das sind Vorbereitungen zur Beantwortung der gegenwärtig so viel umstrittenen Frage, ob man Viren und Phagen als lebend oder als leblose Makromoleküle bezeichnen darf. Auch an der heiklen Frage, ob Leben eine „Einheit" voraussetze, geht Küster nicht vorüber.

Wird einmal eine vergleichende Pathologie weiter ausgebaut, so wird man nicht nur zu Küsters „Pathologischen Pflanzenanatomie" greifen, sondern auch wieder zur „Pflanzenzelle". Da findet man z. B. allerlei über die Verteilung von kolloider Kieselsäure in den Pflanzen, was Bedeutung haben könnte für die Deutung der Silikose.

Das sind nur spärliche Hinweise auf das reiche Material, welches bei Küster zu finden ist. Aber schon sie können wohl Vertreter von Nachbargebieten anregen, sich mehr mit dem zu beschäftigen, was Küster vortrug und noch vortragen wird.

Kolloidchemie in den 1896 bis 1943 von Prof. Dr. Ernst Küster (Gießen) veröffentlichten Schriften.

Über Kieselablagerungen im Pflanzenkörper. Ber. Dtsch. bot. Ges. **15**, 136 (1897).

Über Gewebespannungen und passives Wachstum bei Meeresalgen. S.-B. königl. preuß. Akad. Wiss. Berlin, Physik.-math. Kl. **42**, 1 (1899).

Pathologische Pflanzenanatomie (Jena 1903), VII, 312 Seiten.

Über den Einfluß von Lösungen verschiedener Konzentration auf die Orientierungsbewegungen der Chromatophoren. Ber. Dtsch. bot. Ges. **23**, 254 (1905).

Über den Einfluß wasserentziehender Lösungen auf die Lage der Chromatophoren. Ber. Dtsch. bot. Ges. **24**, 255 (1906).

Über die Beziehungen der Lage des Zellkerns zu Zellenwachstum und Membranbildung. Flora **97**, 1 (1907).

Die Wirkung fluoreszierender Farbstoffe in Pflanzenzellen. Natur **5**, 494 (1909).

Über die Verschmelzung nackter Protoplasten. Ber. Dtsch. bot. Ges. **27**, 589 (1910).

Über Inhaltsverlagerungen in plasmolysierten Zellen. Flora **100**, 267 (1910).

Über Veränderung der Plasmaoberfläche bei Plasmolyse. Z. Bot. **2**, 689 (1910).

Die Gallen der Pflanzen (Leipzig 1911), X, 437 Seiten.

Beiträge zur Kenntnis der Liesegangschen Ringe und verwandter Phänomene. Kolloid-Z. **13**, 192 (1913).

Über die Entstehung Liesegangscher Zonen in kolloiden Medien. S.-B. Niederrhein. Ges. Natur- u. Heilk. Bonn, Naturwiss. Abt. **1913**, 1.

Über die Schichtung der Stärkekörner. Ber. Dtsch. bot. Ges. **31**, 339 (1913).

Über Zonenbildung in kolloiden Medien (Jena 1913), X, 111 Seiten.

Über rhythmische Strukturen im Pflanzenreich. Naturwiss. **1914**, H. 4, 1.

Über rhythmische Kristallisation. Kolloid-Z. **14**, 307 (1914).

Über gleitendes Wachstum. Naturwiss. **2**, 1045 (1914).

Über die morphologischen Charaktere der Liesegangschen Ringe. Kolloid-Z. **18**, 107 (1916).

Über den Rhythmus im Leben der Pflanzen. Z. allg. Physiol. **17**, 15 (1916).

Der Rhythmus im Leben der Pflanze. Ostergruß der Rhein. Friedr.-Wilh.-Univ. Bonn an ihre Angehörigen im Felde **1916**, 57.

Über Vakuolenteilung und grobschaumige Protoplasten. Ber. Dtsch. bot. Ges. **36**, 283 (1918).

Über rhythmisches Dickenwachstum. Flora **11**, N. F. 621 (1918).

Über Vitalfärbung der Pflanzenzellen, I. Z. wiss. Mikrosk. **35**, 95 (1918).

Über Schwellungsdeformationen bei pflanzlichen Zellkernen. Z. wiss. Mikrosk. **38**, 350 (1921).

Anleitung zur Kultur der Mikroorganismen, 3. Aufl. (Leipzig 1920), 233 Seiten.

Mikroskopische Messung osmotischer Gewebeschwellungen. Z. wiss. Mikrosk. **39**, 206 (1922).

Über Manganniederschläge auf photosynthetisch tätigen Pflanzenzellen. Z. wiss. Mikrosk. **40**, 299 (1923).

Pathologische Pflanzenanatomie, 3. Auflage (Jena 1925), XII, 558 Seiten.

Zur physikalischen Chemie einiger Blattfleckenkrankheiten. Ber. Oberh. Ges. Natur- u. Heilk. Gießen, N. F. Naturwiss. Abt. **10**, 3 (1925).

Beiträge zur Kenntnis der Plasmolyse. Protoplasma **1**, 73 (1926).

Über die Gewinnung nackter Protoplasten. Protoplasma **3**, 283 (1927).

Das Verhalten pflanzlicher Zellen in vitro und in vivo. Arch. exper. Zellforschg **7**, 28 (1928).

Über Protoplasmatentakeln und Vakuolenzerklüftung. Ber. Dtsch. bot. Ges. **90**, 123 (1931).

Über Zonenbildung in kolloiden Medien, 2. Aufl. (Jena 1931), 124 Seiten.

Über die Bildung semipermeabler Kernmembranen. Beiträge zur Pathologie des Zellkerns. Ber. Dtsch. bot. Ges. **50**, 350 (1932).

Protoplasmabewegungen in zentrifugierten Zellen. Ber. Oberhess. Ges. Natur- u. Heilk. Gießen, N. F. Naturwiss. Abt. **15**, 194 (1932).

Dellen und Löcher im Protoplasma lebender Pflanzenzellen. Protoplasma **19**, 443 (1933).

Anisotrope Plastiden. Ber. Dtsch. bot. Ges. **51**, 523 (1933).

Über Zellsaft, Protoplasma und Membran von Bryopsis (Beitrag zur Pathologie des Protoplasmas). Ber. Dtsch. bot. Ges. **51**, 526 (1933).

Beiträge zur Morphologie der panaschierten Gewächse. Biol. Zbl. **54**, 89 (1934).
Zelle und Zellteilung (Botanisch). Handwörterbuch d. Naturwiss., 2. Aufl., **10**, 768 (1934).
Anisotrope Fibrillenbündel in Pflanzenzellen. Ber. Dtsch. bot. Ges. **52**, 564 (1934).
Anisotrope Plastiden und Zellkerne. Ber. Dtsch. bot. Ges. **52**, 626 (1934).
Die Pflanzenzelle. Vorlesungen über normale und pathologische Zytomorphologie und Zytogenese. (Jena 1935), XII, 672 Seiten.
Über die Bildung plasmatischer Scheinwände nach Plasmolyse. Ber. Dtsch. bot. Ges. **53**, 823 (1936).
Über das Fadenziehen der Plastidensubstanz. Ber. Dtsch. bot. Ges. **53**, 834 (1936).
Die Gallertbildungen bei Amphipleura rutilans. Arch. Protistenk. **88**, 211 (1937).
Über Vakuolenkontraktion. Ber. Oberhess. Ges. Natur- u. Heilk. Gießen, N. F. Naturwiss. Abt. **18**, 148 (1938).
Über Vererzungs-, insbesondere über Vergoldungserscheinungen an Pflanzenzellen. Z. wiss. Mikrosk. **55**, 166 (1938).
Die Entwicklung der Lehre von der Pflanzenzelle (Aschoff, Küster und W. J. Schmidt, Hundert Jahre Zellforschung). Protoplasmamonographien **17**, 3 (1938).
Über Membranbildung an kontrahierten Protoplasten höherer Pflanzen. Z. wiss. Mikrosk. **56**, 63 (1939).
Beiträge zur entwicklungsmechanischen Anatomie der Pflanzen. Heft 2: Über Plasmapfropfungen (Jena 1939), 80 Seiten.
Rhythmische Fällungen zelleigener Farbstoffe in Zellmembranen. Ber. Dtsch. bot. Ges. **57**, 380 (1939).
Liesegangsche Zonenbildungen als Modell für organismische Rhythmen. Kolloid-Z. **89**, 123 (1939).
Über vitale Aufnahme saurer Farbstoffe in Pflanzenzellen. Z. wiss. Mikrosk. **57**, 153 (1940).
Myelinfiguren in lebenden Pflanzenzellen. Z. wiss. Mikrosk. **57**, 310 (1940).
Über die Vitalfärbung der Pflanzenzellen. Forschg u. Fortschr. **18**, 292 (1942).
Vitalfärbung und Vakuolenkontraktion. Z. wiss. Mikrosk. **58**, 245 (1942).
Über Erzeugung von Artefakten durch Silbernitratbehandlung pflanzlicher Gewebe, insbesondere der Epidermen. Z. wiss. Mikrosk. **58**, 346 (1942).
Quellung und Entquellung des pflanzlichen Protoplasmas (Beobachtungen an Cyanophyceen). Z. wiss. Mikrosk. **59**, 167 (1943).

Aus dem Institut für Zellstoff- und Papierchemie, Darmstadt (Leiter: Prof. Dr.-Ing. G. Jayme).

Die Xanthogenierung zellulosehaltiger Fasern in Emulsion zwecks Bestimmung der Xanthogenatviskosität und des Durchschnittspolymerisationsgrades.

I. Entwicklung einer neuen Meßmethodik.

13. Mitteilung.

Von G. Jayme und J. Wellm (Darmstadt).

(Eingegangen am 21. April 1944)

Die Bestimmung der Lösungsviskosität zellulosehaltiger Fasern ist zu ihrer Kennzeichnung unentbehrlich. Da die Lösung von Zellulosen in Kupferoxydammoniak geeigneter Konzentration sehr glatt erfolgt, stützen sich die meisten der vorgeschlagenen Methoden auf dieses Lösungsmittel, das besonders von Staudinger für wissenschaftliche Untersuchungen herangezogen wurde, aber auch, und dann meistens in etwas vereinfachter Anwendungsweise, in der Technik zur Betriebskontrolle angewandt wird[1]). Nach Staudinger ist es auch möglich, die in sehr verdünnter Lösung bestimmten Viskositätswerte auf Polymerisationsgrade umzurechnen, wodurch man zu sehr anschaulichen, und was besonders wichtig ist, zu gut vergleichbaren Werten gelangt. Es ist jedoch sehr zweifelhaft, ob die so für zellulosehaltige Stoffe gefundenen Polymerisationsgrade tatsächlich absolut richtig sind, wie die nicht verstummende Kritik an der Methode von Staudinger zu erkennen gibt. Diese richtet sich einmal gegen die Technik der Herstellung der Lösungen selbst und dann in noch heftigerem Maße gegen die Auswertung der Meßergebnisse. Obgleich, solange keine eindeutige Entscheidung getroffen werden kann, die Bedeutung dieser Einwände hinter der Tatsache, daß die Angabe der Meßwerte in Polymerisationsgraden einen nicht zu unterschätzenden Gebrauchswert besitzt, zurücktreten muß, können sie im Interesse einer Verbesserung der Methodik nicht außer Acht gelassen werden.

Bei der Herstellung der Cuoxam-Lösungen muß, um einen Abbau der Zellulose zu verhindern, Sauerstoff vollkommen abwesend sein. Dies betrifft nicht nur die Reinheit und Reinigung des zwecks Luftabschlusses zu verwendenden Stickstoffs, sondern auch die aufzulösende Zellulose, wie z. B. aus den Arbeiten von Scheller[2]) hervorgeht, der bei Anwendung von sauerstofffreiem Stickstoff durch Auskochen der Zellulose im Vakuum eine Steigerung der Viskosität einer 1proz. Lösung von 248,0 cp auf 316,7 cp beobachtete und durch Zusatz von $CuCl_2$ zur Lösung die Viskosität sogar auf 928,4 cp erhöhen konnte.

[1]) Vergleiche eine Auswahl verschiedener Vorschriften in R. Sieber: Die chemisch-technischen Untersuchungsmethoden der Zellstoff- und Papier-Industrie (Berlin 1943), 508ff.

[2]) E. Scheller, Melliands Textilber. **16**, Nr. 11 (1935).

Nach Golova und Nikolaeva[3]) sind alle bisher in Cuoxam gemessenen DP-Werte zweifelhaft, da dabei die letzten Spuren Sauerstoff nicht mit genügender Sorgfalt ferngehalten wurden. Sie fanden für Baumwollzellulose in Cuoxam ein Molekulargewicht von $566 \cdot 10^3$ (DP 3494), mit Stickstoff, der zweimal alkalische Pyrogallol-Lösung und anschließend 50 cm glühendes, gekörntes Kupfer passiert hatte. Wurde jedoch der Stickstoff mit Hilfe metallorganischer Natriumverbindungen gereinigt, so stieg das Molgewicht auf $720 \cdot 10^3$ (DP 4444). Auch Berl[4]) hält die Viskositätsbestimmungen in Cuoxam infolge des Sauerstoffeinflusses für ungenau. Dieser wird sich besonders bei hoher Kettenlänge bemerkbar machen und bei niederen Polymerisationsgraden weniger in Erscheinung treten, besonders dann nicht, wenn der Stickstoff nicht mit größter Sorgfalt gereinigt war. Nur so ist der Befund von Wannow[5]) zu verstehen, der feststellte, daß DP-Messungen in Cuoxam bei Regeneratfasern von einem DP unter 1000 auch ohne Luftabschluß richtige Werte liefern.

Es würde zu weit führen, die Einwände, die von verschiedenen Seiten immer wieder gegen die von Staudinger angewandte Auswertung der Meßergebnisse erhoben worden sind[6]), im einzelnen zu schildern. Fest steht jedenfalls, daß das Staudingersche Viskositätsgesetz älterer Fassung:

$$\frac{\eta spez}{c} = Km \cdot P$$

für Zellstoffe keine strenge Gültigkeit besitzt, und die von Staudinger geforderte Messung in einem niedrigen Konzentrationsgebiet, entsprechend einem $\eta spez$ von unter 0,2 nur insofern Berechtigung besitzt, als dort der Fehler kleiner wird. Deshalb zieht Staudinger[7]) neuerdings auch die Formulierung

$$\lim_{c \to 0} \left[\frac{\eta sp}{c}\right] = Km \cdot P$$

vor. Es wäre deshalb zu empfehlen, die Messungen in höherer Konzentration vorzunehmen und auf die Konzentration $c \to 0$ zu extrapolieren, da in höherer Konzentration die Meßfehlergrenze geringer ist.

Die zur Umrechnung der Viskositätswerte in Polymerisationsgrade benutzte *Km*-Konstante wurde durch Vergleich mit osmotischen Kettenlängenbestimmungen ermittelt, also auf indirektem Wege. Sie steht und fällt deshalb mit der dort benutzten Berechnungsweise. Auch an dieser sind Zweifel aufgetaucht, seitdem Svedberg[8]) aus Diffusions-, Sedimentations- (Ultrazentrifuge) und Strömungs-Doppelbrechungs-Messungen übereinstimmend an denselben Lösungen wesentlich höhere Molekulargewichte an Zellulosen fand, als sie sich nach Staudinger aus ihrer Viskosität ableiten ließen, nämlich 4,7 bis 6,2mal höhere. Danach sollte also der DP von nativer Baumwollzellulose nicht etwa 3000, sondern etwa 18000 betragen.

Man kommt mithin zu dem Schluß, daß die jetzt übliche Messung des DP nach Staudinger eine ziemlich komplizierte Apparatur mit vielen Vorsichtsmaßregeln erfordert, ohne daß dieser Aufwand zur Genauigkeit der Meßergebnisse im richtigen Verhältnis steht. Hierbei kommt es weniger auf die absolute Höhe der errechneten DP an, sondern auf die Gefahr, daß stark streuende Werte gefunden werden, wie es auch tatsächlich der Fall ist. Deshalb sollte eine Methode, die mit einfacheren Mitteln arbeitet und trotzdem weniger streuende Werte ergibt, einen wesentlichen Fortschritt bedeuten. Dabei braucht auf die Gewohnheit, die Ergebnisse auch in DP auszudrücken, durchaus nicht verzichtet zu werden, denn darin liegt ja gerade, wie eingangs betont, einer der großen Verdienste, die sich Staudinger erworben hat. Man sollte nur stets auch die Bezugszahl mit angeben, aus der der DP berechnet wurde, damit es später, wenn die Frage der Kettenlänge der Zellulose einwandfrei geklärt ist, möglich ist, die Werte gegebenenfalls umzurechnen.

Da der weitaus größte Teil der chemisch verarbeiteten Zellulose nach dem Viskoseverfahren umgewandelt wird, erschien es zweckmäßig, auch die Viskositätsmessungen an Zellulosexanthogenatlösungen vorzunehmen. Wir hatten uns deshalb die Aufgabe gestellt, zu prüfen, ob sich dies mit genügender Genauigkeit durchführen ließ.

Bisher ist nur wenig hierüber im Schrifttum zu finden. Man hat zu unterscheiden zwischen Methoden, die absichtlich eine Vorreife mit einschalten, um so zu Werten zu gelangen, die unmittelbar mit der „Spinnviskosität" vergleichbar sind, und solchen, die auf eine derartige Vorreife verzichten. Zu ersteren gehört FAK-Merkblatt Nr. 11: Einheitsmethode für die Be-

[3]) O. P. Golova und J. J. Nikolaeva, C. R. Acad. Sci. URSS. N. S. **29**, 582 (1940); Ref. in Kunststoff-Technik **12**, 72 (1942).

[4]) E. Berl, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **13**, 322 (1941); Ref. J. Text. Inst. **32**, 431 (1941).

[5]) H. A. Wannow, Jentgens Kunstseide u. Zellwolle **24**, 144 (1942).

[6]) Vgl. z. B. die Diskussion hierüber bei der Bunsen-Tagung Frankfurt am Main am 26./27. 3. 1943.

[7]) Zum Beispiel H. Staudinger und E. Husemann, Naturwiss. **29**, 534 (1941).

[8]) The Svedberg, Cellulosechem. **21**, 57 (1943); vgl. auch U. Gralen, Dissertation (Uppsala 1944).

stimmung der X-(anthogenat)-Viskosität[9]), zu letzteren die von Jayme und Groegaard[10]) beschriebene, bei der allerdings eine gewisse Vorreife nicht ganz ausgeschaltet ist, da die Einwirkung des Luftsauerstoffes nicht unterbunden wird. Diese nach dem Emulsionsverfahren arbeitende Methode, die von einem von uns (J.) schon vor über 17 Jahren in die Industrie eingeführt wurde und sich dort sehr bewährt hat, besitzt den großen Vorteil, daß die zellulosehaltige Faser, nachdem sie in das Lösegefäß eingebracht wurde, nicht mehr daraus entfernt zu werden braucht, also eine Abpressung umgangen wird, eine Lösung ziemlich hoher Konzentration entsteht und zudem die Viskositätsmessung selbst auf sehr einfache Weise mittels einer fallenden Kugel bestimmt wird. Diese Methode war unter Beibehaltung der einfachen Methodik so zu vervollkommnen, daß sie nicht nur gut reproduzierbare Werte lieferte, sondern diese sich auch eindeutig nach Staudinger in Cuoxam wie üblich bestimmten und (unter Zuhilfenahme der Staudingerschen *Km*-Konstante) berechneten Durchschnittspolymerisationsgraden zuordnen ließen. Außerdem sollte die Anwendungsbasis hinsichtlich der Prüfung ungebleichter Zellstoffe verbreitert werden.

Vom technischen Viskoseprozeß her bestand die Ansicht, daß die Xanthatbildung an das Vorhandensein von Natriumzellulose I gebunden ist und somit die Sulfidierung in mindestens 17,5 gewichtsprozentiger Natronlauge ausgeführt werden muß. Aber Jung[11]) hat in einer Untersuchung gezeigt, daß die Xanthogenierung, bei allerdings sehr großem Überschuß an Schwefelkohlenstoff (1000 Proz. des Zellstoffes), in 12—14proz. Natronlauge am schnellsten verläuft. Ferner zeigte diese Untersuchung, daß die Reaktionszeiten mit steigendem DP des jeweiligen Zelistoffs zunehmen. Es sei bemerkt, daß bei dieser Betrachtungsweise angenommen wird, die Auflösung des Zellstoffes bzw. der Zellulose erfolge bei demselben Xanthogenierungsgrad, was sicherlich nicht ganz zutreffend ist. Die Zellulose von geringerem Polymerisationsgrad wird schon bei geringeren Xanthogenierungsgraden und daher bei gleicher Xanthogenierungsgeschwindigkeit schneller in Lösung gehen. Über die Menge des verbrauchten Schwefelkohlenstoffs werden keine Angaben gemacht. Da dieser Verbrauch in hohem Maße von der Natur des Zellstoffs abhängt, waren die Angaben für unseren Zweck bei der geringen Anzahl der untersuchten Zellstoffe unzureichend. Es war daher erforderlich, alle Einflüsse auf die Xanthogenierung und Auflösung der Zellulose und die Viskosität der Viskose an einer ausreichenden Anzahl von Zellulosesubstanzen zu untersuchen. Bevor wir auf diese Untersuchungen eingehen, sollen einige Bemerkungen zu der von uns gewählten Methode der Viskositätsmessung vorausgeschickt werden.

Kugelfallmethode.

Zur Viskositätsmessung wählten wir die vielfach in der Viskosekunstseidenindustrie verwendete Kugelfallmethode. Sie bietet neben der äußerst einfachen Handhabung den großen Vorteil, daß die Viskosen vor der Messung der Viskosität nicht filtriert zu werden brauchen und damit auch nicht vollkommen lösliche Zellstoffe, besonders ungebleichte, gemessen und die Ergebnisse ohne Korrektur für den ungelösten Teil ausgewertet werden können. Die Viskositätsmessung geht folgendermaßen vonstatten. Die fertige Viskoselösung wird blasenfrei in ein Glasrohr eingefüllt, indem man die Viskose an der Wandung langsam herunterfließen läßt. Dieses Viskosimeterrohr ist von 19 bis 20 mm lichter Weite und 30 cm lang. Es trägt 5 Ringmarken in Abständen von genau 5 cm. Als Fallkugeln werden blanke Kugellagerkugeln von $^1/_8$ bzw. $^1/_{16}$ Zoll Durchmesser verwendet. Als Maß für die Viskosität wird die Fallzeit der $^1/_8$-Zoll-Kugel über die Strecke von 15 cm angegeben. Die Kugel soll möglichst zentral fallen. Wegen der Thixotropie der Lösungen darf man jedoch die Kugeln nicht stets genau denselben Weg fallen lassen, da sich sonst die Fallzeiten stark vermindern.

Selbstverständlich darf es sich hierbei nur um ganz geringe Abweichungen von der Mitte handeln, da in größerer Nähe der Wand viel zu hohe und falsche Werte erhalten werden.

Aus einer großen Anzahl von Versuchen ergab sich, daß die Unterschiede zwischen der 1. und 5. Messung 1,5 Proz. betragen. Wie wir später zeigen, ist dies ein Bruchteil der Gesamtfehler einer vollständigen Bestimmung, und es war daher nicht notwendig, eine genauere Meßmethode heranzuziehen. Liegen die Fallzeiten der $^1/_8$-Zoll-Kugel unterhalb 15 Sekunden, so verwendet man zur Erhöhung der Meßgenauigkeit die $^1/_{16}$-Zoll-Kugel, deren Fallzeiten mit dem empirisch ermittelten Faktor 0,293 auf die der $^1/_8$-Zoll-Kugel umgerechnet werden. Wegen der großen Temperaturabhängigkeit befindet sich das Viskosimeterrohr im Thermostaten bei $20{,}0 \pm 0{,}1^\circ$ C.

Durch die Wahl dieser Meßmethode war die Zellulosekonzentration von vornherein festgelegt. Sie beträgt für normale gebleichte Holzzellstoffe

[9]) Papierfabrikant **34**, 57 (1936).
[10]) G. Jayme und L. Groegaard, Cellulosechem. **18**, 34 (1940).
[11]) K. Ph. Jung, Kolloid-Z. **98**, 192 (1942).

4 Vol.-Proz. (4 g in 100 ccm), für hochviskose Zellstoffe (DP = 1000—2000) 2—3 Vol.-Proz., für Baumwolle (DP bis 3000) 1,333 Vol.-Proz. Für sehr niedrig viskose Zellulosesubstanzen (DP < 300) kann die Konzentration auch auf 6 Vol.-Proz. erhöht werden.

Für alle diese verschiedenen Zellulosesubstanzen war nun ein einheitliches Xanthogenierverfahren zu finden, derart, daß in allen Fällen eine möglichst homogene Viskoselösung entstand. Hierbei waren folgende vier Gesichtspunkte besonders zu berücksichtigen:

1. Zerteilung des Faserstoffes in die Einzelfasern möglichst frühzeitig zu Beginn der Xanthogenierung,

2. gleichförmige Dispergierung des Schwefelkohlenstoffes in der Suspension aller Zellulosesubstanzen und damit möglichst gleichverlaufende Xanthogenierung,

3. gleicher Verlauf des Auflösungsvorganges,

4. weitgehendste Verhinderung eines oxydativen Abbaues der Zellulose während der Xanthogenierung.

Die Zerteilung des Stoffes durch Raspeln wurde vermieden, da die Gefahr einer gewissen Entmischung durch den stets auftretenden Substanzverlust bestand (Verlust von Feinstoff) und hierdurch doch nicht eine Aufteilung in die Einzelfaser erzielt wird. Wir wählten daher das Zerzupfen des Zellstoffs und anschließend das Aufschlagen des feuchten Stoffes durch kräftiges Schütteln. Der Widerstand gegen diese mechanische Aufteilung hängt nun sehr beträchtlich vom benetzenden Medium ab und ist z. B. in 10proz. Natronlauge geringer als in 17,5proz. Wir versuchten daher zunächst die Xanthogenierung in 10proz. bis 12proz. Natronlauge durchzuführen, was für gute Kunstseidenzellstoffe gelang. Bei schwerer xanthogenierbaren Stoffen mußte jedoch die Laugenkonzentration bis auf 14 bis 15 Proz. erhöht werden. In dieser Lauge ließen sich manche Stoffe, wie gebleichte Sulfatzellstoffe, Schilfzellstoffe und Laubholzzellstoffe durch kräftiges, nicht übermäßig langes Schütteln nicht zerfasern. Durch eine Vorquellung in Wasser konnten wir indessen die völlige Aufteilung in der 15proz. Lauge erreichen.

Die praktische Arbeitsweise ist demnach folgende: Der Zellstoff wird zunächst in der etwa 9fachen Menge dest. Wasser 1 Stunde lang vorgequollen. Dann wird in rascher Folge derart konzentrierte Lauge, daß nach der Mischung eine 15 gewichtsprozentige Lauge entsteht, und Schwefelkohlenstoff zugegeben, und das Gemisch auf der Maschine kräftig geschüttelt. Die langfaserigen Nadelholzzellstoffe lassen sich so am leichtesten aufteilen, wesentlich schwerer die kurzfaserigen Laubholz-, Stroh- und Schilfzellstoffe. Sulfatzellstoffe sind im allgemeinen schwerer zu zerteilen als Sulfitzellstoffe. Während diese stets in 3 Minuten durch Schütteln aufgeteilt waren, benötigten jene die 2- bis 3fache Zeit. Die kurzfaserigen Stoffe brauchten bis zu 15 Minuten Schütteldauer. Es sei bemerkt, daß diese Verhältnisse auch bei der Xanthogenierung der Alkalizellulose in der Technik eine Rolle spielen dürften.

Deshalb wird bei diesen Stoffen auch die neuerdings angewandte Arbeitsweise, sie in Suspension zu alkalisieren, zu besseren Ergebnissen führen.

Der Schwefelkohlenstoffverbrauch.

Selbst wenn nun die Zellstoffe als Einzelfasern in der Lauge suspendiert sind, so ist die Xanthogenierbarkeit der verschiedenen Zellstoffe nicht gleich, sondern sie hängt neben dem Durchschnittspolymerisationsgrad in hervorragendem Maße auch noch von der Struktur bzw. der Biostruktur ab; wird diese durch die von Heß[12]) angewandte Schwingmahlung zerstört, dann kann, wie Löbering[13]) berichtete und wie auch Jung[14]) beobachtete, Zellulose schon mit 8proz. an Stelle von 16proz. Natronlauge in das Xanthogenat übergeführt werden. Auch Jayme und Chen[15]) kommen auf Grund eingehender Untersuchungen über die Reaktionsfähigkeit von Zellstoffen, die sie quantitativ durch Bestimmung der unter genormten Bedingungen verbleibenden ungelösten Fasermenge (UF-Werte) messen, zu dem Schluß, daß die Löslichkeit von Zellstoffen bei der Xanthogenierung (wenigstens im Gebiete von Xanthogenierungsgraden bis zu etwa 63) vorwiegend auf strukturelle Gründe zurückgeht. Man muß also die schwerer löslichen Zellstoffe auf einen durchschnittlich höheren Xanthogenierungsgrad bringen als die leichter löslichen. Da wir aber für alle Stoffe unter gleichen Bedingungen xanthogenieren wollen, muß eine solche Schwefelkohlenstoffmenge angewandt werden, daß auch die schwerstlöslichen in Lösung gehen.

Für den schwerlöslichen, halbgebleichten Papierzellstoff Att_5 wurde, wie folgende Tabelle I zeigt, die Menge von 3,0 ccm CS_2 auf 3,2 g atro Stoff als gerade ausreichend gefunden, während der Zellstoff WES schon mit 2,0 ccm CS_2 völlig in Lösung ging. Wenden wir nun diese Menge (3,0 ccm) auf den kalt veredelten Sulfat-

[12]) K. Heß, E. Steurer und H. Fromm, Kolloid-Z. **98**, 148 (1942).

[13]) J. Löbering, Kolloid-Z. **98**, 186 (1942).

[14]) K. Ph. Jung, Kolloid-Z. **98**, 192 (1942).

[15]) G. Jayme und Kuo-fu Chen, Z. K. S. **48**, 47 (1943); vgl. auch G. Jayme, Cellulosechem. **21**, 73 (1943).

Tabelle I. Einfluß der Schwefelkohlenstoffmenge auf den Auflösungsgrad der Zellstoffe und die Viskosität der Xanthatlösungen.

Zellstoff	Menge	Lauge		Schütteln	Menge CS_2	Dauer der Xanthogen. Std.	Fallzeit	Unverbr. CS_2	Auflösung des Zellstoffs
	atro g	Proz. Geh.	Menge ccm	Min.	ccm		Sek.		
WES	3,2	14	80	15	0,75	6	13,3	nichts	ungelöste Fasern
WES	3,2	14	80	15	1,00	6	10,8	nichts	ungelöste Fasern
WES	3,2	14	80	15	1,25	6	9,3	wenig	wenig ungelöste Fasern
WES	3,2	14	80	15	1,50	6	9,3	beträchtlich	sehr wenig ungelöste Fasern
WES	3,2	14	80	15	3,50	6	10,1	viel	völlig gelöst
WES	3,2	14	80	5	2,00	6	11,4	viel	völlig gelöst
WES	3,2	14	80	5	2,50	6	10,3	viel	völlig gelöst
WES	3,2	14	80	5	3,00	6	10,6	viel	völlig gelöst
WES	3,2	14	80	5	3,50	6	10,0	viel	völlig gelöst
Att_5	3,2	16	80	1	2,50	5	90,6	nichts	ungelöste feine Fasern
Att_5	3,2	16	80	1	3,00	5	97,8	nichts	sehr wenig ungelöste feine Fasern
Att_5	3,2	16	80	1	3,50	5	100,2	nichts	völlig gelöst
Att_5	3,2	16	80	1	4,00	5	123,1	nichts	völlig gelöst
Att_5	3,2	16	80	1	3,00	7	83,6	nichts	völlig gelöst
Att_5	3,2	16	80	1	4,00	7	101,2	nichts	völlig gelöst
N-Z	3,2	14	80	15	3,25	6	35,2	nichts	völlig gelöst
N-Z	3,2	14	80	15	3,50	6	35,8	nichts	völlig gelöst
N-Z	3,2	14	80	15	3,75	6	35,7	nichts	völlig gelöst
N-Z	3,2	14	80	15	4,25	6	41,2	nichts	völlig gelöst

Tabelle II. Verbrauch von Schwefelkohlenstoff durch verschiedene Zellstoffe.

Zellstoff	Art des Zellstoffes	Alphazellulose	Furfurol	Meth.-Benz. Extrakt	Asche	Fallzeit	Unverbr. CS_2	Aussehen der Viskose
		Proz.	Proz.	Proz.	Proz.	Sek.		
Att_5	Fichte, Sulfit, gebleicht	86,8	4,15	0,81	0,34	91,2	nichts	trüb, fast homogen, hell
AL	Fichte, Sulfit, veredelt	97,7	1,3	0,31	0,28	48,2	beträchtl.	klar, homogen, hell
WES	Kiefer, Sulfat, veredelt	96,8	1,47	0,05	0,23	10,0	viel	klar, homogen, hell
K_6	Nadel, Sulfat, gebleicht	88,5	6,33	0,06	0,35	25,2	wenig	klar, homogen, hell
A_8KM	Fichte, Sulfit, gebleicht	87,2	2,60	0,76	0,22	15,1	nichts	trüb, homogen, hell
KZFi	Fichte, Sulfit, gebleicht	88,3	2,26	0,69	0,11	8,5	Spuren	fast klar, homogen, hell
SVS_1	Schilf, Vorhydr. Sulfat	96,3	2,24	0,24	0,21	9,8	viel	klar, homogen, dunkel
A_7KH	Fichte, Sulfit, gebleicht	87,4	2,75	0,69	0,25	23,9	nichts	trüb, homogen, hell
N-Z	Buche, Salpetersäure, veredelt	99,0	1,2	0,19	—	20,9	viel	klar, homogen, hell

Zu 3,200 g atro Zellstoff wurden 80 ccm 14 gew.-proz. NaOH und 3,5 ccm Schwefelkohlenstoff gegeben, das Gemisch 15 Minuten auf der Maschine geschüttelt und 6 Stunden auf einem Rad befestigt, gedreht bei 20° C im Thermostaten.

zellstoff WES an, der übrigens nach Jayme und Chen nur wenig höhere Reaktivität als der Stoff Att_5 zeigt, so wird der Schwefelkohlenstoff nur zum Teil verbraucht. Es ergibt sich, daß vom Zellstoff WES nur etwa 1,25 ccm = 49 Proz. bezogen auf atro Zellstoff aufgebraucht werden, was einem Xanthogenierungsgrad von etwa 100 entspricht, der überraschend gut mit dem von Bredée[15a]) erhaltenen höchsten übereinstimmt. Man kann daher annehmen, daß auch der Papierzellstoff Att_5 unter diesen Bedingungen nicht weitergehend xanthogeniert wird. Der Mehrverbrauch an Schwefelkohlenstoff ist auf Nebenreaktionen zurückzuführen.

Es war festzustellen, ob der Schwefelkohlenstoffverbrauch sich zu irgendeiner der chemischen Kennziffern der Zellstoffe in Beziehung setzen ließ.

In Tabelle II sind von einigen der untersuchten Zellstoffe der Gehalt an Alphazellulose, Furfurol, Methanol—Benzol-Extrakt und Asche sowie die nicht verbrauchte Menge der 3,5 ccm Schwefelkohlenstoff, roh geschätzt, wiedergegeben. Der Vergleich ergibt, daß der Verbrauch an Schwefelkohlenstoff angenähert dem Harzgehalt entspricht. Eine Aus-

[15a]) H. L. Bredée, Kolloid-Z. 94, 81 (1941).

nahme bildet nur der Zellstoff K_6, der bei niedrigem Harzgehalt einen recht hohen CS_2-Verbrauch aufweist. Dieser Stoff, ein Kiefersulfatzellstoff, besitzt aber einen hohen Furfurolwert, und es ist wohl möglich und sogar wahrscheinlich, daß die niederpolymeren Polysaccharide die laufenden Nebenreaktionen fördern.

Bei genauerer Beobachtung erkannten wir aber, daß als wesentlichste Komponente der Zellstoffe, die die Xanthogenierung in Emulsion beeinflußt, die in organischen Lösungsmitteln löslichen Stoffe der Nadelholzzellstoffe, vorwiegend aus Harz bestehend, anzusehen sind. Bei harzarmen Stoffen (mit Ausnahme von K_6) blieb der Schwefelkohlenstoff während der Xanthogenierung nur grob dispergiert und konnte sich deshalb infolge der hierdurch gegebenen geringeren Oberfläche nur langsamer xanthogenierend auswirken; dementsprechend war auch der Schwefelkohlenstoffverbrauch für Nebenreaktionen geringer. Bei höheren Harzgehalten trat jedoch bald eine sehr feine Emulgierung des Schwefelkohlenstoffs ein, so daß Haupt- und Nebenreaktionen schneller vonstatten gingen und der gesamte Schwefelkohlenstoff verbraucht wurde.

Es war vorläufig nicht unser Ziel, die Nebenreaktionen quantitativ zu verfolgen — und wir begnügten uns mit diesen qualitativen und für unseren Zweck ausreichenden, aber entscheidenden Betrachtungen.

Man hätte nun daran denken können, eine bessere Emulgierung auf mechanischem Wege etwa dadurch zu erzwingen, daß man während des gesamten Xanthogenierungsvorganges heftiger schüttelte. Hierdurch tritt aber, wie orientierende Versuche bewiesen, eine schwer kontrollierbare Viskositätserniedrigung, sehr wahrscheinlich durch Kettenzertrümmerung verursacht, ein. Es war deshalb günstiger, die Emulgierung auf chemischem Wege so zu fördern, daß der Unterschied zwischen Zellstoffen höheren und niederen Harzgehalts ausgeglichen wurde. Hierfür kam als gegebenes Mittel Abietinsäure in Frage, das, wie die folgenden Versuche beweisen, in ausgezeichneter Weise seinen Zweck erfüllt.

Tabelle III. Einfluß zugesetzter Abietinsäure auf den Schwefelkohlenstoffverbrauch und die Viskosität.

Zellstoff	Menge Abietinsäure g	Unverbr. Schwefelkohlenstoff	Fallzeit der $^1/_8$"-Kugel Sek.	Aussehen der Viskose
WES	—	großer Rest	9,8	klar, homogen, hellorange
WES	0,003	nichts	11,0	klar, homogen, rotorange
WES	0,006	nichts	11,7	etwas trüber, homogen, rotorange
WES	0,012	nichts	12,0	trüb, homogen, rotorange
WES	0,024	nichts	12,3	trüb, homogen, aufgehellt
Att_5	—	nichts	95,7	etwas trüb, homogen
Att_5	0,003	nichts	94,6	trüb, homogen
Att_5	0,006	nichts	97,6	trüber, homogen
Att_5	0,012	nichts	101,4	sehr trüb, homogen
Att_5	0,024	nichts	111,5	sehr trüb, homogen

Zu 3,200 g atro Zellstoff wurden die Abietinsäure, 80 ccm 14proz. Natronlauge und 3,5 ccm Schwefelkohlenstoff gegeben, das Gemisch 15 Minuten auf der Maschine geschüttelt und 6 Stunden auf der Mühle gedreht. Temperatur 20,00 ± 0,05° C.

Die Tabelle III zeigt den Einfluß des Zusatzes von Abietinsäure auf den Schwefelkohlenstoffverbrauch und die damit verbundene Änderung der Viskosität zweier diesbezüglich extremer Zellstoffe. Beim kaltveredelten, praktisch harzfreien Zellstoff WES, der ohne Abietinsäurezusatz einen großen Teil der 3,5 ccm Schwefelkohlenstoff nicht verbraucht und eine sehr klare, helle Viskose ergibt, bewirkt die Abietinsäure schon durch den geringsten Zusatz von nur 3 mg den restlosen Verbrauch des Schwefelkohlenstoffs. Die Farbe der Viskosen wird mit steigender Abietinsäuremenge tiefer, ein Zeichen, daß in erhöhter Menge Nebenprodukte, besonders Tritniokarbonate, entstehen. Gleichzeitig werden die Viskosen durch unlösliches Abietinat trüber. Die Viskosität geht zunächst sprunghaft von 9,8 auf 11,0 Sek. herauf und steigt dann relativ langsamer an. Bei dem harzhaltigen Zellstoff Att_5 sind die Änderungen durch die Abietinsäure nicht so ausgesprochen. Es fehlt die sprunghafte Änderung der Eigenschaften. Die Viskosen werden selbstverständlich opaker. Besonders wichtig ist hier die geringe Änderung der Viskosität, die bei den geringen Zusätzen von 3 und 6 mg durch die Messung noch nicht erfaßt werden kann. Während also bei dem harzhaltigen Zellstoff durch geringen Abietinsäurezusatz keine merklichen Änderungen eintreten, ist dies bei dem harzfreien Zellstoff in sprunghafter Weise der Fall, und man darf annehmen, daß dadurch das Verhalten der Systeme

weitgehend einander angeglichen wird. Gleichzeitig erreicht man dadurch, daß überschüssiger Schwefelkohlenstoff restlos verbraucht wird und man homogene Lösungen erhält. Die Zugabe von Abietinsäure bedeutet daher eine Verfeinerung der Methode, die den unerwünschten Einfluß des verschiedenen Harzgehaltes ausschaltet.

Die zeitliche Änderung der Viskosität.

Die Auflösung des Zellstoffs verläuft auch nach unserem Xanthogenierverfahren in zwei Stadien, die allerdings nicht scharf voneinander getrennt sind:

1. die Xanthogenierung, die je nach dem Zellstoff $2^1/_2$ bis 4 Stunden dauert, und

2. die Auflösung des Xanthogenats zu Viskose, deren genaue Dauer unbekannt und nicht genau zu bestimmen ist. Die Gesamtdauer vom Beginn der Xanthogenierung bis zur Messung der Viskosität konnte weder von vornherein angegeben noch durch deshalb besondere Versuche genau festgelegt werden. Zunächst wurde experimentell die Änderung der Viskosität mit der Zeit untersucht, um daraus einen Anhalt für die Auflösedauer zu gewinnen. 3,2 g atro Zellstoff (Att_5) wurden in 80 ccm 14 gewichtsprozentiger Natronlauge 3 Minuten auf der Maschine geschüttelt, dann nach Zugabe von 10 Glaskugeln von 1 cm Durchmesser mit 3,5 ccm Schwefelkohlenstoff versetzt, 1 Minute zwecks Verteilung des letzteren durch Hand geschüttelt und 5 bis 23 Stunden im Drehapparat gemischt. Es ergab sich folgende Wertereihe:

Dauer, Stdn.:	5	7	11	13	16	19	23
Fallzeit, Sek.:	95	87	62	56	53	42	37

Die hier auftretende zeitliche Änderung der Viskosität, die bis 23 Stunden abfällt, entspricht durchaus derjenigen, die auch die Auflösung des aus Alkalizellulose technisch gewonnenen Xanthats anfänglich zeigt[16]). Wir hatten aber erwartet, daß dieser Viskositätsabfall, der auf die Dispergierung des Xanthogenats zurückgeführt wird, früher den Mindestwert erreicht, da die Viskose in unseren Versuchen dauernd in Bewegung gehalten wurde. Wir vermuteten daher, daß ein oxydativer Abbau längere Zeit als die Dispergierung viskositätsvermindernd wirkte. Um diesen Einfluß auszuschließen, wurde die Xanthogenierung und Auflösung unter sauerstofffreiem Stickstoff ausgeführt.

Tabelle IV. Zeitliche Änderung der Viskosität von Xanthogenatlösungen unter Luft und unter Stickstoff.

Zellstoff	Att_5	Att_5	KZFi	KZFi	Att_5	Att_5	Att_5	KZFi
Medium	Luft	N_2	Luft	N_2	Luft	Luft	N_2	N_2
Dauer Stunden	Viskosität in Sekunden				Viskosität in Prozenten bz. auf 5 Stunden = 100			
5	94,7	194,6	10,7	16,8	100	105*	100	100
7	86,5	157,8	—	14,5	91	96	81	86
9	—	—	—	13,3	—	—	—	79
11	61,6	—	—	—	65	68	—	—
12	—	—	—	12,3	—	—	—	73
13	54,7	140,9	—	—	58	61	72	—
16	52,6	—	—	10,3	56	59	—	61
19	41,7	98,9	—	9,9	44	46	51	59
23	37,1	104,5	—	—	39	41	54	—

* 6 Stunden = 100.

In der Tabelle IV sind die Viskositätswerte für zwei Zellstoffe Att_5 und KZFi und die Prozente der Viskositätswerte in bezug auf den Wert nach 5stündiger Reaktionsdauer eingetragen. Sehen wir zunächst von dem interessanten Ergebnis ab, daß die unter Stickstoff hergestellten Viskosen eine erheblich höhere Viskosität aufweisen als die unter Luft hergestellten. Der zeitliche Abfall der Viskosität wurde bis zu 19 und 23 Stunden verfolgt. Er ist bei der unter Stickstoff behandelten Viskose nahezu ebenso groß wie bei der unter Luft behandelten und beruht demnach auch hier hauptsächlich auf einer Dispergierung des Zellulosexanthats, die in Gegenwart von Luftsauerstoff durch geringe Abbauwirkungen noch etwas beschleunigt wird. Es dürfte aber kaum eine reine mechanische Dispergierung vorliegen, da die Viskositätsabfälle des hochviskosen (Att_5) und niedrigviskosen Zellstoffs (KZFi) zu ähnlich sind; letzterer müßte, falls es sich um einen mehr mechanischen Effekt handelte, viel rascher dispergiert werden. Man muß vielmehr annehmen, daß chemische Umsetzungen, wie Austausch von Xanthogenatgruppen nach Centola[17]) oder le-

[16]) K. Goetze, Kunstseide u. Zellwolle (Berlin 1940), 270.

[17]) Siehe Bredée, Kolloid-Z. 94, 90 (1941).

Tabelle V. Zeitliche Änderung der Xanthogenatviskosität verschiedener Zellstoffe.

Zellstoffe	Att_5	A_7KH	KZFi	K_6	WES	Att_3	Att_4
			Reaktionsdauer in Sekunden:				
5	193,3	62,3	14,0	50,9	17,1	13,1	7,0
6	179,6	56,9	13,1	47,5	16,6	11,7	6,9
10	143,2	45,8	11,5	39,3	13,2	9,7	5,7
14	125,4	40,5	10,0	34,7	11,8	9,0	5,4
16	115,0	37,9	9,5	34,1	11,4	8,3	5,0
20	107,3	35,6	8,8	31,2	10,7	7,7	4,5
24	100,1	33,6	8,4	30,7	9,9	7,3	4,4
			Viskosität in Prozenten des Wertes nach 6 Stunden:				
5	108	109	107	107	103	112	101
6	100	100	100	100	100	100	100
10	80	80	88	83	80	83	83
14	70	71	76	73	71	77	78
16	64	67	72	72	69	71	72
20	60	63	67	66	64	66	65
24	56	59	64	65	60	62	64

Zu 3,2 g atro Zellstoff wurden 0,003 g Abietinsäure, 0,200 g Glukose, 80 ccm 14 gew.-proz. Natronlauge und 3,5 ccm Schwefelkohlenstoff gegeben. Das Gemisch wurde 15 Minuten auf der Maschine geschüttelt und danach mittels einer Drehvorrichtung bei 20° C im Thermostaten in Bewegung gehalten.

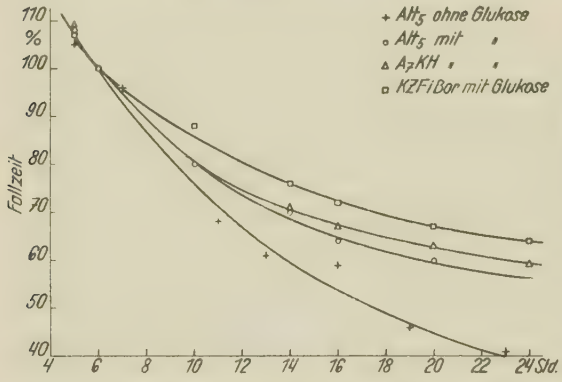


Fig. 1. Zeitliche Änderung der Xanthogenatviskosität mit und ohne Zusatz von Glukose.

diglich Diffusionsvorgänge, die Dispergiergeschwindigkeit weitgehend steuern. Dieser angenähert gleiche Verlauf des Viskositätsabfalles bei verschiedenen Zellstoffen, für den die Tabelle V noch umfangreicheres Versuchsmaterial beibringt, gestattet es, die Viskositäten verschiedener Zellstoffe nach einer gewissen Reaktionsdauer zu vergleichen; allerdings muß diese so lang bemessen sein, daß die Xanthogenierung beendet bzw. der Schwefelkohlenstoff aufgebraucht ist. Dies ist für die von uns gewählten Reaktionsbedingungen nach 6 Stunden der Fall.

In Tabelle V ist die zeitliche Änderung der Xanthogenatviskosität verschiedener Zellstoffe unter Zusatz von Abietinsäure und Glukose (vgl. folgenden Abschnitt) wiedergegeben. Man erkennt, daß der prozentuale Abfall nur geringen Schwankungen unterworfen ist, was für die günstige Wirkung der gemachten Zusätze spricht. Es läßt sich jedoch die Tendenz erkennen, daß bei Zellstoffen gleicher Herstellungsart und Herkunft der Viskositätsabfall im Falle niedrigerer Durchschnittsviskosität etwas geringer ist. Dies ist in Fig. 1 graphisch dargestellt. Der Stoff Att_5 mit der höchsten Viskosität zeigt den etwas größeren Abfall, der Stoff KZFi mit der niedrigsten Viskosität den etwas schwächeren, der Stoff A_7KH mit mittlerer Viskosität liegt zwischen den beiden anderen.

Xanthogenierung ohne oxydativen Abbau der Zellstoffe.

Aus Tabelle IV war hervorgegangen, daß sich unter Ausschluß des Luftsauerstoffes wesentlich höhere Viskositätswerte einstellten. Das Arbeiten unter Stickstoff stellt aber eine unerwünschte Komplikation der Methode dar, die deshalb noch schwerer wiegt, als in das Reaktionsgefäß im Verlaufe des Auflösungsverfahrens Lösungen eingegeben werden müssen. Die Methode wäre deshalb mit demselben Nachteil wie die Cuoxam-Methode zu belasten gewesen. Wir suchten deshalb nach Mitteln, um den Luftsauerstoff auf andere und einfachere Weise unschädlich zu machen und fanden schließlich, daß dies durch Zugabe von Zuckern zum Xanthogenierungsansatz geschehen kann. Es wurde festgestellt, daß in Anwesenheit von Glukose oder Xylose auch ohne Ausschluß des Luftsauerstoffs wesentlich erhöhte Viskositätswerte erhalten wurden, die nicht durch die Substanzen selbst hervorgerufen waren. Über die im Anschluß an diesen Befund durchgeführten systematischen Untersuchungen unterrichtet Tabelle VI. Zunächst wurde der Zellstoff WES unter Zugabe steigender Mengen Glukose,

Tabelle VI. Einfluß von Glukose auf die Xanthogenatviskosität von Zellstoffen.

Stoff	Menge atro g	Menge Glukose g	Lauge Menge ccm	Lauge Gew. Proz.	Schüttel-dauer Minuten	Dauer d. Xantho-genier. Stunden	Fallzeit, Maß der Visk. Sek.	Menge Abietin-säure g	Aussehen der Viskose Bemerkungen
WES	3,23	0,3	80	14	15	6	16,8	—	klar, tieforangerot
WES	3,23	0,3*)	80	14	15	6	16,2	—	viel überschüss. CS_2
WES	3,2	—	80	14	15	6	9,8	—	klar, hellgelb, viel CS_2
WES	3,2	0,025	80	14	15	6	12,3	—	klar, rotorange, sich mit steigender Glukosemenge vertiefend, viel überschüss. CS_2, m. steigender Glukosemenge sich vermind.
WES	3,2	0,050	80	14	15	6	13,9	—	
WES	3,2	0,100	80	14	15	6	14,4	—	
WES	3,2	0,200	80	14	15	6	16,3	—	
WES	3,2	0,300	80	14	15	6	16,6	—	
WES	3,2	0,500	80	14	15	6	17,0	—	
Att_5	3,2	—	80	14	15	6	95,7	—	etwas trüb, orange, Zellstoff gelöst
Att_5	3,2	0,025	80	14	15	6	137,6	—	etwas trüb, orange, sich mit steigender Glukosemenge vertiefend, Zellstoff gelöst
Att_5	3,2	0,050	80	14	15	6	148,5	—	
Att_5	3,2	0,100	80	14	15	6	174,7	—	
Att_5	3,2	0,200	80	14	15	6	177,0	—	
Att_5	3,2	0,300	80	14	15	6	177,2	—	
Att_5	3,2	0,500	80	14	15	6	161,2	—	etwas trüb, tieforange rot, nicht völlig gel.
WES	3,2	—	80	14	15	6	9,8	—	klar, rotorange, sich mit steigender Glukosemenge vertiefend, kein überschüssiger CS_2
WES	3,2	0,050	80	14	15	6	15,6	0,003	
WES	3,2	0,100	80	14	15	6	16,2	0,003	
WES	3,2	0,200	80	14	15	6	16,6	0,003	
WES	3,2	0,300	80	14	15	6	16,3	0,003	
WES	3,2	0,500	80	14	15	6	16,3	0,003	
WES	3,2	0,050	80	14	15	6	15,4	0,012	etwas trüb, rotorange sich mit steigender Glukosemenge vertiefend, kein überschüssiger Schwefelkohlenstoff
WES	3,2	0,100	80	14	15	6	15,6	0,012	
WES	3,2	0,200	80	14	15	6	15,8	0,012	
WES	3,2	0,300	80	14	15	6	15,3	0,012	
WES	3,2	0,500	80	14	15	6	15,1	0,012	
Att_5	3,2	—	80	14	15	6	101,4	—	trüb, rotorange, sich mit steigender Glukosemenge vertiefend, Zellstoff völlig gelöst
Att_5	3,2	0,025	80	14	15	6	134,1	0,012	
Att_5	3,2	0,050	80	14	15	6	158,6	0,012	
Att_5	3,2	0,100	80	14	15	6	168,5	0,012	
Att_5	3,2	0,200	80	14	15	6	171,4	0,012	
WES	3,2	—	80	15	15	6	7,1	0,003	in Luft } xanthogeniert
WES	3,2	—	80	15	15	6	12,1	0,003	in Stickstoff } xanthogeniert
WES	3,2	0,200	80	15	15	9	12,6	0,003	in Luft } geniert
WES	3,2	0,200	80	15	15	6	13,4	0,003	in Stickstoff } geniert
A_8KM	3,2	—	80	15	15	6	12,0	0,003	in Luft } xanthogeniert
A_8KM	3,2	—	80	15	15	6	30,9	0,003	in Stickstoff } xanthogeniert
A_8KM	3,2	0,200	80	15	15	6	26,2	0,003	in Luft } geniert
A_8KM	3,2	0,200	80	15	15	6	30,8	0,003	in Stickstoff } geniert

*) Xylose.

von 0,025 bis 0,5 g, xanthogeniert. Die Viskosität erfuhr nicht gleichmäßig mit der Glukosemenge eine Erhöhung, wie man erwarten sollte, wenn die Substanz als solche viskositätserhöhend wirkte, sondern sie stieg durch kleine Mengen Glukose sehr steil an und erreichte bei 0,2 g Glukose einen nahezu gleichbleibenden Höchstwert. Eine gleiche Versuchsreihe mit dem Zellstoff Att_5 bestätigte dieses Ergebnis. Wie sich aus der ersten Versuchsreihe des Zellstoffs WES ergibt, verbraucht die Glukose erwartungsgemäß Schwefelkohlenstoff. Aus diesem Grunde reicht auch die Menge des Schwefelkohlenstoffs nicht aus, um den Zellstoff Att_5 bei 0,5 g Glukosezugabe durchzuxanthogenieren, so daß ein geringer Teil ungelöst bleibt.

Da nun die erhaltenen Höchstwerte recht gut mit dem der unter Stickstoff hergestellten Viskose übereinstimmten, war erwiesen, daß durch den Glukosezusatz der oxydative Abbau der Zellulose zu Beginn des Prozesses weitgehend unterbunden wird, Um aber noch etwaigen, nicht so auf der Hand liegenden Einwänden zu begegnen, wurden 2 Zellstoffe unter Zugabe von 3 mg Abietinsäure mit und ohne Glukose in Luft

und in Stickstoff xanthogeniert. Während die in Luft xanthogenierten Proben um 41 Proz. (WES) bzw. 61 Proz. (A_8KM) geringere Viskosität besaßen, betrug dieser Unterschied nach Zugabe von 200 mg Glukose nur 6 bzw. 15 Proz. Die Glukose verhindert also nicht ganz die Einwirkung des Luftsauerstoffs. Jedoch erreicht man, daß alle diesbezüglichen Einflüsse auf die Viskosität der meßfertigen Viskose weitgehend vermindert werden, weshalb die Methode dadurch anderen, die aus der Xanthogenatviskosität die ursprünglichen, nicht abgebauten Zellstoffe charakterisieren, z. B. dessen Durchschnittspolymerisationsgrad bestimmen wollen, überlegen sein muß. Es sei hier vorwegnehmend bemerkt (vgl. spätere Berechnungen), daß die Erniedrigung der Viskosität von 13,4 auf 12,6 Sek. (mit Glukose) einer Erniedrigung des DP von 610 auf 600 um 1,6 Proz., von 12,1 auf 7,1 Sek. (ohne Glukose) von 595 auf 527 um 11,4 Proz., von 30,8 auf 26,8 Sek. (mit Glukose) von 729 auf 708 um 2,9 Proz. und von 30,9 auf 12,0 Sek. (ohne Glukose) von 729 auf 594 um 18,5 Proz. entspricht. Während also bei Glukosezusatz die Erniedrigung des DP innerhalb der üblichen Fehlergrenze liegt, ist sie in Abwesenheit von Glukose mit 11,4 Proz. und 18,5 Proz. viel zu hoch und auch so schwankend von Zellstoff zu Zellstoff, daß man dann aus der Xanthogenatviskosität nur recht ungenau den DP errechnen kann.

Dies ist besonders deutlich aus Fig. 1 zu ersehen, in der noch der Viskositätsabfall des Zellstoffes Att_6 in Luft eingetragen ist (unterste Kurve). Abgesehen davon, daß die Werte dann wesentlich niedriger liegen, zeigen sie auch beträchtliche Streuungen, während die an demselben Zellstoff mit Glukosezusatz erhaltenen Werte sich ganz genau dem Linienzug einfügen.

Wir hatten an den Werten der Tabelle III gesehen, daß die Viskosität durch Abietinsäurezusatz erhöht wird, wenn auch nicht so beträchtlich wie durch den Glukosezusatz. Es ist auch wahrscheinlich, daß die durch die Abietinsäure hervorgerufene feinere Verteilung des Schwefelkohlenstoffs die Sulfidiergeschwindigkeit erhöht und der oxydative Angriff zurückgedrängt wird. Es war nun festzustellen, wie sich bei gleichzeitigem Zusatz beider Stoffe die Viskosität verhält. Aus den nächsten Versuchsreihen (Tabelle VI) ergibt sich, daß bei geringen Zusätzen beide Wirkungen sich ergänzen, daß aber der bei höheren Zusätzen erreichte Grenzwert etwas tiefer liegt als beim alleinigen Zusatz von Glukose; das zeigt sich besonders in der Versuchsreihe mit 0,012 g Abietinsäurezusatz (Zellstoff WES). Die Erniedrigung durch 0,003 g Abietinsäure ist jedoch so gering, daß sie nicht ins Gewicht fällt. Mehr noch als durch die Abietinsäurezugabe wird durch die zugesetzte Glukose das Verhalten der Zellstoffe einander angeglichen, da auf diese Weise ihre verschiedene Reaktivität bei der Xanthogenierung ausgeschaltet wird. Aus der Versuchsreihe geht noch hervor, daß die Zugabe einer Menge von 200 mg Glukose auf 3,2 g atro Stoff am zweckmäßigsten ist, da dann die ausgleichende Wirkung der Glukose zu praktisch konstanten Werten führt. Dies ist auch aus Fig. 2 deutlich zu entnehmen.

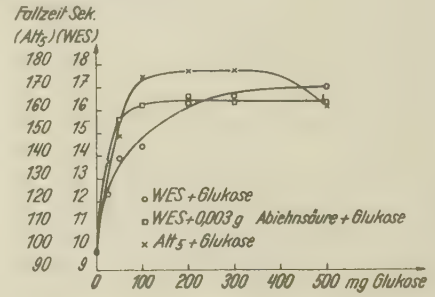


Fig. 2. Einfluß von Zusätzen auf die Xanthogenatviskosität zweier Zellstoffe.

Einfluß des Lichtes.

Da Zellstoffe jahreszeitliche Schwankungen in der Xanthogenatviskosität aufzeigen können[18]), wurden Versuche angestellt, um zu prüfen, ob die im Sommer beobachteten Minimalwerte durch Lichtbeeinflussung hervorgerufen sein können. 3,2 g atro Zellstoff wurden zunächst 1 Stunde in 31 ccm Wasser eingeweicht, zuerst mit 3 mg Abietinsäure und 200 g Glukose und dann mit 50 ccm 21proz. Natronlauge und 3,5 ccm Schwefelkohlenstoff versetzt, die Flaschen verschlossen, 15 Minuten auf der Maschine geschüttelt und 6 Stunden mittels einer Drehvorrichtung durchmischt. Dieser Versuch wurde in weißen und braunen Flaschen durchgeführt. In den weißen Flaschen wurde ein Mittelwert der Fallzeit von 107,1 Sek. und in der braunen von 104,3 Sek. gefunden. Innerhalb der Meßfehlergrenze ergaben sich also keine Unterschiede. Unter den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen läßt sich eine Einwirkung des Lichtes nicht feststellen.

Die Abhängigkeit der Xanthogenierung und Auflösung des Zellstoffs von der Laugenkonzentration.

Bei sehr großem Überschuß an Schwefelkohlenstoff, so daß dieser während der gesamten Reaktionszeit vorhanden ist, verläuft die Xanthogenierung und Auflösung des Zellstoffes am schnellsten in 12- bis 14proz. Natronlauge[19]). Die

[18]) Erfahrungen in der Industrie des einen von uns (J.).

[19]) K. Ph. Jung, loc. cit.

optimale Laugenkonzentration verschiebt sich jedoch, wenn eine beschränkte Schwefelkohlenstoffmenge angewendet wird. Es laufen zwei Hauptreaktionen nebeneinander:

1. die Xanthogenierung des Zellstoffs und
2. die Reaktionen zwischen Schwefelkohlenstoff und Natriumhydroxyd. Nach qualitativen Versuchen ist die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Natriumhydroxyd und Schwefelkohlenstoff in 10proz. Natronlauge größer als in 17,5proz. Die 10proz. Lauge färbt sich in wenigen Stunden orange, während die 17,5proz. in der gleichen Zeit nur eine hellgelbe Farbe annimmt. Bei beschränkter Schwefelkohlenstoffmenge bleibt also in geringerer Laugenkonzentration ein kleinerer Anteil des Schwefelkohlenstoffs für die Xanthogenatreaktion übrig. Für schwerer xanthogenierbare Stoffe ist deshalb die höhere Laugenkonzentration die geeignetere. Selbstverständlich spielen auch die Löslichkeitsverhältnisse der Zellulose und des Zellulosexanthogenates eine hervorragende Rolle, so daß in sehr hoher Alkalikonzentration weder eine vollständige Xanthogenierung noch eine Auflösung des Xanthogenats erfolgen kann. So bildet sich für die Xanthogenierung und Auflösung des Zellstoffes eine optimale Laugenkonzentration aus. Für einen guten Kunstseidenzellstoff schien uns eine 12 gewichtsprozentige Natronlauge am günstigsten zu sein, für einen schwerer xanthogenierbaren, gebleichten Papierzellstoff eine 16 gewichtsprozentige Lauge. Es zeigte sich aber, daß in solcher Lauge viele Zellstoffe selbst durch kräftiges Schütteln auf der Maschine nicht aufgeschlagen werden. Wir gingen deshalb zur Verwendung einer 14proz. Lauge über, mit der ein großer Teil unserer Versuche durchgeführt ist. Aber auch mit dieser Lauge traten Schwierigkeiten bezüglich des Aufschlagens gewisser Zellstoffe, besonders eines gebleichten veredelten Schilfzellstoffes, auf. Wir mußten zur Vorquellung der Zellstoffe in Wasser übergehen und dann nach Zugabe einer Natronlauge geeigneter Konzentration aufschlagen.

Diese Verhältnisse wurden durch die in der Tabelle VII angegebenen Versuche nochmals nachgeprüft, und zwar an zwei schwer xanthogenierbaren Zellstoffen, dem gebleichten Papierzellstoff Att_5 und dem ungebleichten Sulfitzellstoff T_2. 3,2 g atro Zellstoff wurden in 31 ccm Wasser eine Stunde eingeweicht, dann mit je 50 ccm Natronlauge, so daß nach dem Mischen eine 14-, 15-, 16- oder 17,5proz. Natronlauge entstand, und mit 3,5 ccm Schwefelkohlenstoff versetzt, 15 Minuten geschüttelt und im Thermostaten bei 20° C auf einer Drehvorrichtung in Bewegung gehalten. In beiden Fällen war die 15proz. Lauge die günstigste. Während bei den vollkommen löslichen Zellstoffen die Viskosität der Xanthogenatlösung mit der Laugenkonzentration sank (wie auch bei dem Zellstoff Att_5 zu ersehen ist), wurde bei dem nicht ganz löslichen, ungebleichten Papierzellstoff T_2 bei der optimalen Laugenkonzentration die höchste Viskosität gemessen, ein Zeichen dafür, daß hier

Tabelle VII. Abhängigkeit der Viskosität und des Auflösungsgrades des Zellstoffs von der Laugenkonzentration.

Zellstoff	Menge Stoff	Vorquellung in Wasser	Lauge		Endkonz. der Lauge	Menge CS_2	Dauer der Xanthogenier. Stdn.	Fallzeit	Zusätze	Aussehen der Viskose
			Menge ccm	Gew. Proz.						
Att_5	3,200	—	80	13		3,5	6	186,6	0,003 g Abietins. + 0,200 g Glukose	keine merklichen Unterschiede zwischen 14- und 15proz. Lauge, 13 etwas schlechter gelöst
Att_5	3,200	—	80	14		3,5	6	170,6		
Att_5	3,200	—	80	15		3,5	6	160,7		
Att_5	3,200	30,91	50	21,02	14	3,5	6	163,7	0,003 g Abietins. + 0,200 g Glukose	die Viskosen sind nicht ganz homogen. Der Homogenitätsgrad steigt stets in der Reihenfolge: 17,5-, 14-, 16-, 15proz. Lauge
Att_5	3,200	31,01	50	22,46	15	3,5	6	152,7		
Att_5	3,200	31,11	50	23,94	16	3,5	6	146,2		
Att_5	3,200	31,26	50	25,96	17,5	3,5	6	140,9		
T_2	1,648	30,95	50	21,02	14	3,5	6	36,5	0,003 g Abietins. + 0,200 g Glukose	Die Lösungen sind recht inhomogen und enthalten in allen Fällen ungelöste Fasern. Der unlösliche Rückstand fällt in der Reihenfolge: 17,5-, 14-, 16-15proz. Lauge
T_2	1,648	31,05	50	22,46	15	3,5	6	40,6		
T_2	1,648	31,15	50	23,94	16	3,5	6	35,7		
T_2	1,648	31,30	50	25,96	17,5	3,5	6	19,6		

Tabelle VIII. Vergleich der zeitlichen Änderung der Viskosität verschiedener Zellstoffe (a) ohne und (b) mit Vorquellung in Wasser.

Stunden	Att_5		A_7KH		KZFi		K_6		WES		Att_3		Att_4	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
6	179,6	174,3	56,9	57,4	13,1	13,4	47,5	51,4	16,6	16,0	11,7	11,9	6,9	7,0
24	100,1	98,2	33,6	33,1	8,4	8,2	30,7	31,2	9,9	10,1	7,3	7,3	4,4	4,4

a) 3,2 g atro Zellstoff + 0,003 g Abietinsäure + 0,200 g Glukose + 80 ccm 14proz. Natronlauge + 3,5 ccm Schwefelkohlenstoff.
b) 3,2 g atro Zellstoff + 31 ccm Wasser + 0,003 g Abietinsäure + 0,200 g Glukose + 50 ccm 21,0proz. Natronlauge + 3,5 ccm Schwefelkohlenstoff.

die größte Menge gelöst worden ist. Die Viskosität der mit 14- und 16proz. Lauge erhaltenen Lösungen sind nahezu gleich, da sie jedoch in 16proz. Lauge bedeutend geringer hätte sein müssen, so ergibt auch hier eine höhere Löslichkeit eine Übereinstimmung mit dem rein visuellen Befund. Für unsere Untersuchungsmethode wird daher die 15 gewichtsprozentige Natronlauge als die für alle Zellstoffe geeignetste verwendet.

Es sei nun an Hand der Tabelle VIII gezeigt, daß durch die Vorquellung in Wasser und Zugabe der höher konzentrierten Lauge, so daß nach dem Mischen eine 14proz. Lauge erhalten wird, und ohne diese Vorquellung durch unmittelbare Zugabe der 14proz. Lauge unter sonst gleichen Bedingungen Viskosen von praktisch gleicher Viskosität nach 6- und 24stündiger Reaktions- und Lösedauer erhalten werden. Alle vorherigen Untersuchungen, bei denen ohne Vorquellung verfahren wurde, behalten somit Gültigkeit. Aus diesem Grunde erübrigte es sich auch, dies für die endgültig gewählte Laugenkonzentration von 15 Proz. nochmals zu erhärten.

Die Xanthogenatviskosität von Zellstoffgemischen.

Alle technischen Zellulosen oder Zellstoffe enthalten die Zellulose und deren Begleitstoffe als Gemisch von Polymerhomologen, deren Verteilung, auch bei gleicher mittlerer Molekülgröße, von Stoff zu Stoff im allgemeinen verschieden ist. Wenn die von uns bestimmte Xanthogenatviskosität ein Maß für diese Größe sein soll, muß — da die Viskosität keine additive Größe ist — eine aus ihr abgeleitete Größe additiv sein. Eine Veränderung der Verteilung bedeutet eine Konzentrationsänderung der einzelnen Polymerhomologen, also muß die Konzentrationsabhängigkeit allein durch die mittlere Molekülgröße, unabhängig von der Verteilung, bestimmt sein. Die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität muß daher einer einkonstantigen Formel gehorchen, und die Viskosität von Gemischen in dieser Konstante additiv sein.

In einer früheren Untersuchung[20]) war gefunden worden, daß im Gebiete größerer Verdünnung die Formel von Arrhenius[21]) $\eta_r = e^{k \cdot c}$, die 8. Potenzformel von Heß und Philippoff[22])

$$\eta_r = (1 + \frac{[\eta]}{8} c)^8$$

und die 6. Potenzformel von Bredée und de Booys[23])

$$\eta_r = \left(1 + \frac{2{,}5 \cdot \varphi}{6}\right)^6$$

am besten von den geprüften einkonstantigen Formeln die Konzentrationsabhängigkeit wiedergeben. Nach Staudinger[24]) soll die Grundviskosität[25])

$$\left(\frac{\eta sp}{c}\right)_{c \to 0} = \left(\frac{d\eta_r}{dc}\right)_{c \to 0} = [\eta]$$

dem mittleren Molekulargewicht proportional sein. Bildet man nun die entsprechenden Differentialquotienten, so erhält man:

$$\eta_r = e^{k \cdot c} \text{ oder } \ln \eta_r = k \cdot c \text{ oder } k = \frac{\ln \eta_r}{c} = \quad (1)$$

$$= 2{,}303 \frac{\log \eta_r}{c}; \quad \frac{d\eta_r}{dc} = k \cdot e^{k \cdot c} \text{ für } c \to 0 \text{ wird } \left(\frac{d\eta_r}{dc}\right)_{c \to}$$

$$= k = 2{,}303 \cdot \frac{\log \eta_r}{c} = [\eta]_{Ar}.$$

*) $\eta_r = (1 + \frac{[\eta]_H}{8} \cdot c)^8$ oder $[\eta]_H = \frac{8}{c}\left(\sqrt[8]{\eta_r} - 1\right)$

$\frac{d\eta_r}{dc} = 8 \cdot (1 + \frac{[\eta]_H}{8} c)^7 \cdot \frac{[\eta]_H}{8}$ für $c \to 0$ wird

$\left(\frac{d\eta_r}{dc}\right)_{c \to 0} = [\eta]_H$ und $[\eta]_H = \frac{8}{c}\left(\sqrt[8]{\eta_r} - 1\right)$. (2)

[20]) Noch unveröffentlicht.

[21]) Sv. Arrhenius, Z. physik. Chem. **1**, 285 (1887).

[22]) W. Philippoff und K. Heß, Z. physik. Chem., Abt. B **31**, 237 (1936).

[23]) H. L. Bredée und J. de Booys, Kolloid-Z. **79**, 31 (1937).

[24]) H. Staudinger, Kolloid-Z. **98**, 300 (1942).

[25]) Da die Anschauungen Staudingers über das Zustandekommen einer Grenzviskosität nicht zutreffen, bzw. es eine solche Grenzviskosität nicht gibt, verwenden wir nach A. Matthes den Ausdruck Grundviskosität. Angew. Chem. **54**, 517 (1941).

*) Um alle drei Formeln auf derselben Basis vergleichen zu können, wurde in allen Fällen die Konzentration als Vol.-Proz., das ist Gramm in 100 ccm, angenommen.

Tabelle IX. Prüfung der Formeln von Arrhenius, Heß und Philippoff und Bredée und de Booys an Zellstoffgemischen.

Verhältnis	Arrhenius $[\eta]_{Ar}$ exp.	Arrhenius $[\eta]_{Ar}$ ber.	Hess—Philippoff $[\eta]_H$ exp.	Hess—Philippoff $[\eta]_H$ ber.	Bredée—de Booys $[\eta]_B$ exp.	Bredée—de Booys $[\eta]_B$ ber.	Fallzeit Sek.	η_r	η_r ber. H. u. Ph.
Att_5 : Zellwolle									
100:0	2,247	2,247	4,150	4,150	5,208	5,208	159,8	7990	7990
90:10	2,148	2,109	3,854	3,843	4,781	4,804	107,7	5385	5316
80:20	2,033	1,971	3,524	3,537	4,314	4,401	67,8	3390	3455
70:30	1,922	1,833	3,226	3,230	3,900	3,997	43,5	2175	2188
50:50	1,668	1,557	2,606	2,617	3,060	3,190	15,8	790	808
30:70	1,380	1,281	1,986	2,004	2,262	2,383	4,97	249	258
20:80	1,209	1,143	1,660	1,697	1,858	1,980	2,52	126	136
10:90	1,040	1,005	1,364	1,391	1,500	1,576	1,28	64	68
5:95	0,963	0,936	1,236	1,238	1,350	1,374	0,93	47	47
0:100	0,867	0,867	1,084	1,084	1,173	1,173	0,64	32	32
NZ : Zellwolle									
100:0	1,871	1,871	3,096	3,096	3,719	3,719	35,5	1775	1775
90:10	1,798	1,771	2,912	2,895	3,471	3,464	26,5	1325	1292
80:20	1,721	1,670	2,728	2,694	3,224	3,210	19,5	975	922
70:30	1,635	1,570	2,528	2,492	2,960	2,955	13,8	690	647
50:50	1,444	1,369	2,116	2,090	2,427	2,446	6,44	322	306
30:70	1,226	1,168	1,690	1,688	1,896	1,947	2,69	134,5	133,8
20:80	1,112	1,068	1,478	1,486	1,637	1,682	1,67	83,5	85,2
10:90	0,990	0,967	1,282	1,285	1,403	1,428	1,05	52,5	53,1
0:100	0,867	0,867	1,084	1,084	1,173	1,173	0,64	32,0	32,0

Gesamtkonzentration C = 4 Vol.-Proz.

$$\eta_r = (1 + \frac{2{,}5 \cdot \varphi}{6} c)^6 = (1 + \frac{[\eta]_B}{6} \cdot c)^6 \text{ oder } [\eta]_B =$$

$$= \frac{6}{c}\left(\sqrt[6]{\eta_r} - 1\right) \quad \left(\frac{d\eta_r}{dc}\right)_{c\to} = [\eta]_B = \frac{6}{c}\left(\sqrt[6]{\eta_r} - 1\right). \quad (3)$$

Aus zusammengehörigen Werten η_r und c können also mit Hilfe dieser Formeln die verschiedenen $[\eta]_{exp.}$-Werte berechnet werden, wobei für Gemische die Gesamtkonzentration einzusetzen ist. Wir halten die Gesamtkonzentration konstant = 4 Vol.-Proz. und geben in der Tabelle IX nur die Gewichtsverhältnisse der beiden Komponenten g_1 und g_2 an. Die Additivität der $[\eta]$ wird durch die gradlinige Mischungsregel:

$$[\eta]_{12} = g_1 \cdot [\eta]_1 + g_2 [\eta]_2 = [\eta]_{ber.}$$

dargestellt, mit

$$g_1 + g_2 = 1.$$

Zur Prüfung wurden 2 Mischreihen: Zellstoffe Att_5 und Zellwolle sowie N-Z Zellstoff und ebenfalls Zellwolle herangezogen. Zellwolle wurde wegen der geringen Viskosität gewählt, um möglichst große Unterschiede in der Grundviskosität zu erhalten.

Als zweite Komponente diente einmal ein gebleichter Papierzellstoff und zum anderen ein veredelter Buchenholzzellstoff mit einem Alphazellulosegehalt über 99 Proz. Sie sind also recht verschieden, um die Gültigkeit irgendeiner der Formeln für möglichst alle Zellstofftypen sicherzustellen. An den $[\eta]_{exp.}$- und $[\eta]_{ber.}$-Werten erwies sich an der ersten Mischreihe die Formel von Heß und Philippoff eindeutig als die am besten zutreffende. Für die zweite Mischreihe zeigten sich die Formeln von Heß und Philippoff und Bredée und de Booys als gleich gut geeignet. Dagegen versagte die Formel von Arrhenius in beiden Fällen. Im ganzen erwies sich also die 8. Potenzformel als die beste und gab für unsere Belange die Additivität der Grundviskosität von Zellstoffgemischen genügend genau wieder. Das zeigte sich auch an den relativen Viskositäten η_r, die mit dem additiv berechneten $[\eta]_{ber.}$ erhalten werden. Die Differenzen mit den experimentellen Werten waren etwa von der Größenordnung der Fehlergrenzen.

In den Fig. 3 und 4 sind diese Zusammenhänge graphisch dargestellt. In Fig. 3 sind die $[\eta]$-Werte aufgetragen, die sich aus den an den Zellstoffgemischen Zellwolle—Att_5 experimentell bestimmten Viskositätswerten nach der Formel von Arrhenius, der 8. und der 6. Potenzformel, errechnen ließen. Man erkennt, daß sich bei der ersten und letzten Formel schwach gekrümmte Kurven ergaben, während der Linienzug für die 8. Potenzformel praktisch eine Grade darstellt. Unten in der Figur sind die Abweichungen von der Geraden, d. h. von den berechneten $[\eta]$-Werten, in stark vergrößertem Maßstabe wiedergegeben, wodurch noch anschaulicher wird, daß die 8. Potenzformel die geringsten Abweichungen liefert. Die Fig. 4 bezieht sich auf die Gemische aus Zellstoff N-Z und Zellwolle. Auch hier liefert

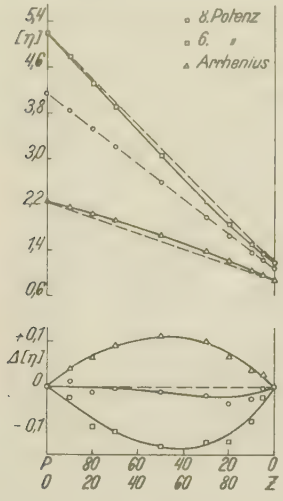


Fig. 3

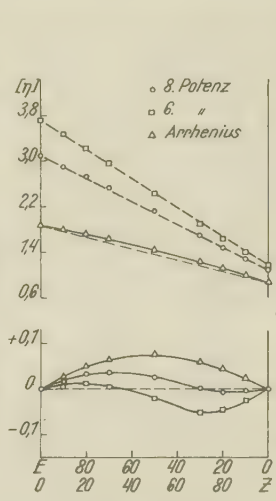


Fig. 4

Fig. 3. Prüfung der Additivität der nach verschiedenen Formeln errechneten Viskositätskonstante $[\eta]$ bei Gemischen aus Zellwolle (Z) und einem Papierzellstoff (P).
Fig. 4. Prüfung der Additivität der nach verschiedenen Formeln errechneten Viskositätskonstante $[\eta]$ bei Gemischen aus Zellwolle (Z) und einem hochveredelten Buchenholzzellstoff (E).

die 8. Potenzformel Werte, die mit den experimentell erhaltenen durchschnittlich am besten übereinstimmen.

Die Tabelle X gibt die Untersuchungsergebnisse an verschiedenen Zellstoffgemischen wieder, um nochmals die 8. Potenzformel zu prüfen. Die beiden ersten Gemische enthalten die gleiche höher viskose Komponente Zellstoff AL und als zweite Komponente zwei fast gleich viskose Zellstoffe, den Kunstseidenzellstoff KZFi und den hochveredelten Zellstoff WES, deren Konstanten unten wiedergegeben sind. Die experimentellen Werte und die berechneten stimmen für die Grundviskosität und die Viskositäten durchaus überein. Im 4. und 5. Gemisch sind als höher viskose Komponenten der gebleichte Sulfatzellstoff K_6 und der Kunstseidenzellstoff A_7KH vertreten, die annähernd gleiche Viskosität besitzen. Die niedrigerviskose Komponente ist in beiden Fällen Zellwolle. Auch hier ist die Übereinstimmung zufriedenstellend. Das gleiche gilt für das 3. Gemisch. Ferner wurde ein Gemisch aus 4 Stoffen geprüft. Hier ist die Übereinstimmung nicht ganz so gut, jedoch für unsere Zwecke ausreichend, da die Grundviskositäten, die den Polymerisationsgraden proportional sein sollen, sich nur um 2 Proz. unterscheiden, das bedeutet bei einem DP von 1000 eine Abweichung von 20, also innerhalb der üblichen Fehlergrenze.

Es blieb noch zu untersuchen, ob und welche Beziehungen, die für Zellstoffgemische gefunden waren, auch im Falle wechselnder Konzentration eines Zellstoffes Gültigkeit besaßen. Zu diesem

Tabelle X. Viskosität von Gemischen, Prüfung der 8. Potenz-Formel.

Stoffgemisch	Verhältnis	Fallzeit Sek.	η_r	Hess und Philippoff $[\eta]$ exp.	Hess und Philippoff $[\eta]$ ber.	η_r ber.	Fallzeit ber. Sek.
AL + KZFi	1:1	41,8	2090	3,200	3,180	2025	40,5
AL + WES	1:1	40,1	2005	3,170	3,219	2153	42,1
AL + Zellwolle	1:1	12,2	610	2,458	2,466	618	12,4
K_6 + Zellwolle	1:1	8,4	420	2,256	2,201	398	8,0
A_7KH + Zellwolle	1:1	8,0	400	2,230	2,247	414	8,3
Att_5 + K_6 + KZFi + Zellwolle	1:1:1:1	19,6	980	2,732	2,782	1068	21,4
Att_5	—	174	8700	4,216	—	—	—
AL	—	106,8	5340	3,848	—	—	—
KZFi	—	13,4	670	2,512	—	—	—
K_6	—	50,0	2500	3,318	—	—	—
A_7KH	—	57,4	2870	3,410	—	—	—
WES	—	15,4	770	2,590	—	—	—
Zellwolle	—	0,64	32	1,084	—	—	—

Tabelle XI. Konzentrationsabhängigkeit der Xanthogenatviskosität eines Zellstoffs (N-Z Zellstoff).

c g/100 ccm	CS_2 ccm	η in cp	Fallzeit $^1/_8$-Zoll-Kugel	η_r	η_r : Fallzeit	$[\eta]$ Arrhenius	$[\eta]$ 6. Pot.	$[\eta]$ 7. Pot.	$[\eta]$ 8. Pot.
0	1,25	2,64	—	1,000	—	—	—	—	—
0,063	1,29	3,35	—	1,268	—	3,80	3,84	3,83	3,82
0,125	1,32	4,26	—	1,612	—	3,82	3,97	3,95	3,94
0,250	1,39	6,19	—	2,346	—	3,41	3,67	3,63	3,60
0,500	1,53	13,24	—	5,02	—	3,23	3,70	3,63	3,58
1,000	1,81	43,7	—	16,55	—	2,81	3,58	3,45	3,36
2,000	2,50	302	2,29	114,4	50,0	2,37	3,61	3,39	3,23
4,000	3,50	4730	35,5	1792	50,5	1,87	3,73	3,35	3,10

Zwecke wurde die Konzentrationsabhängigkeit an einem Edelzellstoff untersucht: Tabelle XI. In hoher Verdünnung (die beiden geringsten Konzentrationen) geben alle Formeln annähernd gleiche Werte; es scheint hier, wie wir es früher für das System Zellulose in Cuoxam gefunden hatten, die Arrheniussche Formel die geeignetste zu sein. Jedoch versagt sie in den höheren Konzentrationen völlig. Von den verschiedenen Potenzformeln ist es nun hier die mit der 6. Potenz, die von der Konzentration fast unabhängige Werte ergibt. Diese Verhältnisse sind in Fig. 5 graphisch dargestellt. Da jedoch vorher sich die 8. Potenzformel an einer Reihe von Zellstoffgemischen verschiedenen Reinheitsgrades als geeigneter erwiesen hatte, wurde die letzte Entscheidung durch Vergleich mit den aus der Cuoxamviskosität errechneten Durchschnittspolymerisationsgraden (DP) getroffen, die nach Staudinger in hochverdünnter Lösung bestimmt wurden.

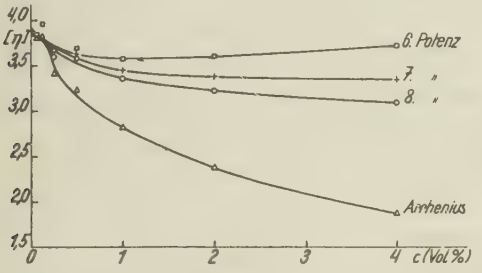


Fig. 5
Konzentrationsabhängigkeit der nach verschiedenen Formeln errechneten [η] bei einem hochveredelten Buchenzellstoff.

Von 14 Zellstoffen wurde die Xanthogenatviskosität folgendermaßen bestimmt. Zu 3,2 g atro Zellstoff wurden 31 ccm Wasser gegeben, und der Zellstoff 1 Stunde darin vorgequollen. Dazu wurden 0,003 g Abietinsäure, 0,200 g Glukose, 50 ccm 22,5 gewichtsprozentige Natronlauge und 3,5 ccm Schwefelkohlenstoff gegeben. Das Ganze wurde 15 Minuten auf der Maschine geschüttelt und 6 Stunden im Thermostaten bei 20° C mittels einer Drehvorrichtung in Bewegung gehalten. Danach wurde unmittelbar anschließend die Kugelfallviskosität gemessen (siehe Tabelle XII). Aus den Fallzeiten wurden durch Multiplikation mit dem Faktor 50 die relativen Viskositäten η_r und aus diesen die $[\eta]$-Werte nach der 8. und 6. Potenzformel berechnet. Ferner wurden die Verhältnisse DP : $[\eta]$ gebildet. Die der 8. Potenzformel entsprechenden Verhältniszahlen streuen über die gesamte Reihe um einen Mittelwert von 245,7, während die der 6. Potenzformel entsprechenden mit abnehmenden Durchschnittspolymerisationsgraden einen recht erheblichen positiven Gang zeigen. Die Formel von Heß und Philippoff vermittelt damit den Zusammenhang zwischen der von uns bestimmten Xanthogenatviskosität und den nach Staudinger ermittelten Polymerisationsgraden, wobei wir als Ursache der noch vorhandenen Streuungen die anfangs näher beschriebenen Unzulänglichkeiten der Cuoxam-Methode ansehen müssen, da die Xanthogenatwerte wesentlich besser reproduzierbar sind.

Tabelle XII. Vergleich der aus höherer Konzentration nach den Formeln von Heß und Philippoff und Bredée und de Booys errechneten Grundviskositäten $[\eta]_H$ bzw. $[\eta]_B$ mit den nach Staudinger bestimmten Durchschnittspolymerisationsgraden DP_{Cuox}.

Zellstoff	Rohstoff	Aufschl.	Nachbehandlung	Fallzeit Sek.	η_r	8. Potenz $[\eta]_H$ exp.	8. Potenz DP/$[\eta]_H$	6. Potenz $[\eta]_B$ exp.	6. Potenz DP/$[\eta]_B$	DP Cuox	8. Pot. $[\eta]_H \cdot 246 = DP_x$	$DP_x - DP_{Cuox}$
Att_5	Fichte	Sulfit	gebleicht	150,5	7525	4,104	243,2	5,141	194,1	998	1010	+ 12
AL	Fichte	Sulfit	heiß veredelt	107,7	5385	3,854	237,7	4,781	191,6	916	948	+ 32
Rai I	Western Hemlock	Sulfit	heiß veredelt	65,9	3295	3,506	253,3	4,287	207,1	888	862	— 26
A_7KH	Fichte	Sulfit	gebleicht	50,7	2535	3,328	244,9	4,040	201,7	815	818	+ 3
K_6	Nadel	Sulfat	gebleicht	50,1	2505	3,320	242,2	4,028	199,6	804	817	+ 13
A_8KM	Fichte	Sulfit	gebleicht	27,4	1370	2,920	252,1	3,499	210,3	736	718	— 18
N-Z Zellstoff	Buche	Salpetersäure	kalt veredelt	25,8	1290	2,896	238,3	3,448	200,1	690	712	+ 22
WES	Kiefer	Sulfat	kalt veredelt	12,6	630	2,476	241,1	2,892	206,4	597	609	+ 12
KZFi	Fichte	Sulfit	gebleicht	12,4	620	2,468	251,6	2,880	215,6	621	607	— 14
Att_3	Aspe	Sulfit	gebleicht	11,4	570	2,422	253,9	2,819	218,2	615	596	— 19
SVS 1	Schilf	Sulfat	veredelt	10,6	530	2,382	238,5	2,768	205,2	568	586	+ 18
Att_4	Buche	Sulfit	gebleicht	6,2	310	2,096	253,3	2,403	221,0	531	516	— 15
Str_7	Stroh	Sulfat	gebleicht	1,8	90	1,510	247,7	1,676	223,2	374	371	— 3
Zellwolle	—	—	—	0,62	31	1,072	242,5	1,158	224,5	260	264	+ 4

Durchschnitt = 245,7

Die aus den Xanthogenatviskositäten erhaltenen DP, durch Multiplikation der $[\eta]$-Werte mit 246, sind in der vorletzten Spalte der Tabelle XII aufgeführt. Die Abweichungen von den nach Staudinger erhaltenen Werten bilden die letzte Spalte und zeigen die ausgezeichnete Übereinstimmung. Die Abweichung ist in keinem Fall größer als der Meßfehler der Cuoxam-Methode allein.

Die Anwendung der 8. Potenzformel von Heß und Philippoff stützt sich erstens auf die Additivität der Konstante für Gemische und die Proportionalität der Konstanten zu den DP nach Staudinger. Leider zeigt die Konstante einen Gang mit der Konzentration auf, so daß sie nicht als Grundviskosität angesprochen werden kann und nur nach Multiplikation mit dem Faktor 246, streng genommen, aus Messungen in 4 vol.-proz. Lösung den Durchschnittspolymerisationsgrad nach Staudinger wiedergibt. Durch unsere Xanthogenatviskositätsmethode können wir also die Zellstoffe charakterisieren durch die Kugelfallviskosität und den daraus berechneten DP $= 492\,(\sqrt{50 \cdot F}-1)$, worin F die Kugelfallzeit bedeutet.

Die Fehlerrechnung, wie sich aus diesen und später noch ausgeführten Messungen (vgl. Teil II der Mitteilung) ergab, und die hier nicht näher wiedergegeben werden soll, ergab einen mittleren Fehler von $\pm$ 2,5 Proz. in der gemessenen Viskosität als Fallzeit; beträgt diese z. B. 50 Sek., so ist eine maximale Schwankung von 48,7 bis 51,3 Sek. bei Parallelversuchen zu erwarten, welchen Werten ein DP-Bereich von 802—811 entspricht, eine Genauigkeit, wie sie mittels der Cuoxam-Methode nicht erreicht werden kann.

Im folgenden geben wir eine genaue Beschreibung der Methode.

Arbeitsvorschrift zur Bestimmung des DP über das Xanthogenat.

1. Chemikalien.

22,5 gewichtsprozentige Natronlauge; Schwefelkohlenstoff; Glukose, DAB 6; Abietinsäure, chemisch rein.

2. Apparaturen.

Pulverflaschen mit eingeschliffenem Stopfen, Gesamthöhe mit Stopfen: 12 cm, Durchmesser 6 cm (Inhalt: 165 $\pm$ 5 ccm); Gummiringe von 7—8 cm Durchmesser (aus Gummischlauch); Schüttelmaschine; Thermostat; Drehvorrichtung im Thermostat (siehe Fig. 7); Viskosimeterröhre, 2 cm lichter Durchmesser mit 5 Ringmarken in genau 5 cm Entfernung voneinander; Stahlkugeln von $^1/_8$ und $^1/_{16}$ Zoll Durchmesser, Gewicht 0,1308 bzw. 0,01627 g.

3. Ausführung der Methode.

a) Xanthogenierung des Zellstoffes: Lufttrockener Zellstoff, sofern er nicht in fein verteilter Form vorliegt, wird fein gezupft. Feuchter, sortierter, aus dem Betrieb stammender Zellstoff kann ohne weitere Vorbehandlung untersucht werden. Der Trockengehalt wird in üblicher Weise auf $\pm$ 0,1 Proz. bestimmt.

Eine 3,200 g atro Zellstoff[26]) entsprechende Menge wird auf $\pm$ 0,001 g genau in eine 150-ccm-Pulverflasche mit eingeschliffenem Stopfen eingewogen. Dazu gibt man, falls der Trockengehalt des Zellstoffs zwischen 91 bis 93 Proz. liegt, 30,94 g bzw. 31 ccm dest. Wasser und sorgt für gleichmäßige Benetzung des Zellstoffs durch gelindes Aufstoßen der Flasche auf dem Handballen; der Schliff darf dabei nicht benetzt werden. Bei abweichendem Trockengehalt bzw. feuchtem Stoff fügt man soviel Wasser hinzu, daß das Gesamtgewicht von Stoff + Wasser 34,42 g beträgt. Nach einstündiger Quelldauer gibt man zu der Stoffsuspension 200 mg Glukose und 3 mg Abietinsäure, die man auf einem Aluminium- oder Glasschiffchen abgewogen hat, dann 50 ccm 22,5 gewichtsprozentige Natronlauge — Schliffstopfen leicht einfetten — und zuletzt 3,5 ccm Schwefelkohlenstoff mittels einer 5 ccm Meßpipette (End-NaOH-Konzentration der Lauge 15 Gew.-Proz.). Die Flasche wird so schnell wie möglich mit dem leicht eingefetteten Stopfen verschlossen und ein Gummiring in der Längsrichtung um die Flasche gelegt, um den Stopfen gegen den durch den Schwefelkohlenstoff erzeugten Überdruck festzuhalten. Die Flasche wird sogleich 15 Minuten auf einer Schüttelmaschine bei 350 Hin- und Hergängen in der Minute geschüttelt und dann in tangentialer Richtung auf einer Scheibe befestigt, die in der Minute 9 Umdrehungen ausführt und in einen Wasserthermostaten eintaucht (Fig. 7). Nach genau 6stündiger Rotation bei 20,0 $\pm$ 0,1° C ist die Xanthogenatlösung meßfertig.

b) Viskositätsmessung: Die so erhaltene Xanthogenatlösung wird sofort in das Viskosimeterrohr, das sich in einem auf 20,0 $\pm$ 0,1 °C gehaltenen Thermostaten befindet, blasenfrei, indem man sie an der Wandung hinunterfließen läßt, eingefüllt. Dabei ist die Flasche, die nach der Entnahme aus dem Thermostaten rasch trocken abgewischt werden muß, mit einem trockenen Tuch umhüllt, damit die unmittelbare Berührung mit der Hand vermieden und so eine merkliche Erwärmung von Flasche und Viskose verhindert wird. Das Viskosimeterrohr wird mit-

[26]) Für ungebleichte Zellstoffe und gebleichte Zellstoffe höchster Lösungsviskosität werden andere Mengen angewandt, siehe Teil II der Mitteilung.

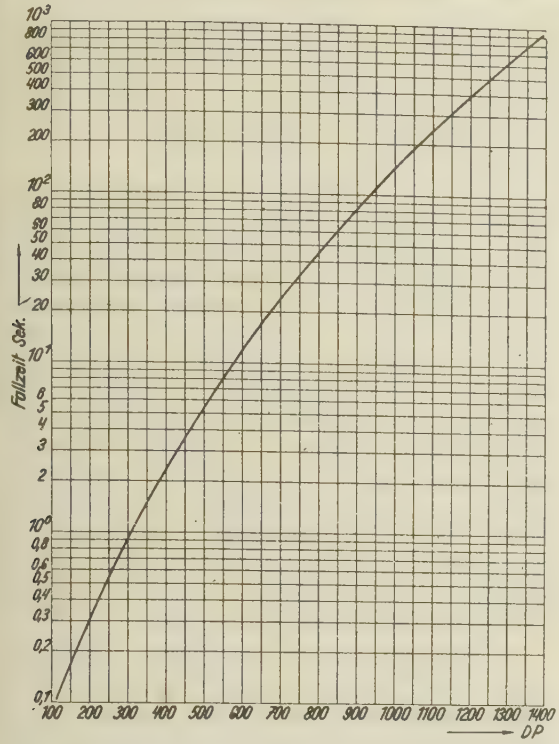


Fig. 6. Beziehung zwischen Xanthogenatviskosität (Fallzeit der $^1/_8$-Zoll-Kugel) der 4 vol.-proz. Lösung und Durchschnittspolymerisationsgrad.

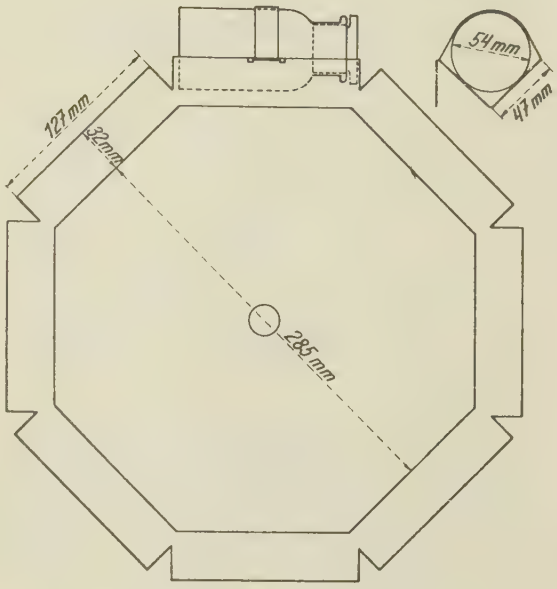


Fig. 7. Drehvorrichtung. Maßstab 1:5.

tels einer Haltevorrichtung, die eine Libelle trägt, senkrecht gestellt. Als Maß für die Viskosität wird für eine Strecke von 15 cm die Fallzeit einer $^1/_8$-Zoll-Stahlkugel bestimmt, die man mittels eines kleinen Trichters in die Mitte des Rohres fallen läßt, wobei es sich empfiehlt, bei aufeinanderfolgenden Messungen die Kugel kaum merklich exzentrisch an jeweils anderer Stelle einfallen zu lassen. Liegt die Fallzeit unterhalb 15 Sek., so verwendet man für die weiteren Messungen $^1/_{16}$-Zoll-Stahlkugeln. Es werden 5 Messungen ausgeführt. Zumeist bilden die Werte eine etwas abnehmende Folge. Unbeschadet dieses Ganges wird der Mittelwert errechnet. Das Ergebnis der $^1/_{16}$-Zoll-Kugel wird mit dem Faktor 0,293 auf den Wert für die $^1/_8$-Zoll-Kugel umgerechnet.

4. Die Auswertung der Versuchsergebnisse.

Der mittlere Fehler einer Einzelmessung beträgt ±2,5 Proz., der höchste zulässige ±7,5 Proz., d.h. bei größeren Abweichungen als 15 Proz. zwischen den Werten von Parallelversuchen liegen grobe Versuchsfehler vor und die Untersuchung ist zu wiederholen.

Zur Charakterisierung der Zellstoffe dient erstens die Fallzeit F der $^1/_8$-Zoll-Kugel. Sie erstreckt sich über mehr als zwei Zehnerpotenzen, z. B. 0,62 Sek. (aus dem mit der $^1/_{16}$-Zoll-Stahlkugel ermittelten Wert umgerechnet) für eine Zellwolle (DP = 260 nach Staudinger in Cuoxam gemessen) bis zu 200 Sek. und darüber, z. B. 150,5 Sek. für einen gebleichten Papierzellstoff (DP = 998). Aus der Fallzeit erhält man durch Multiplikation mit dem Faktor 50 die relative Viskosität $\eta_r = 50 \cdot F$ in bezug auf die des Lösungsmittels. Aus dieser berechnet man den Durchschnittspolymerisationsgrad mittels der Formel

$$DP = 492 \cdot (\sqrt[8]{50 \cdot F} - 1)$$

oder liest ihn aus der nebenstehenden graphischen Darstellung Fig. 6 ab. Der so berechnete DP stimmt mit dem nach Staudinger in Cuoxam nach der üblichen Methode bestimmten und nach der Formel von Arrhenius $\lg \eta_r = 2{,}303 \cdot k \cdot c$ auf $c \to o$ extrapolierten genau überein und dient ebenfalls zur Charakterisierung der Zellstoffe. Die hohe Genauigkeit der Methode ergibt sich aus der folgenden Übersicht:

F in Sek.	DP	mittlerer Fehler ΔF = ±2,5% Sek.	ΔDP	maximaler Fehler ΔF = ±7,5% Sek.	ΔDP
1,000	310	± 0,025	± 2,5	± 0,075	± 7,5
10,00	578	± 0,25	± 3,3	± 0,75	± 9,9
100,0	935	± 2,5	± 4,4	± 7,5	± 13,2

Der Durchschnittspolymerisationsgrad kann also auf wenige Einheiten genau bestimmt werden. Selbst bei dem äußerst selten vorkommen-

den hohen Fehler von ±7,5 Proz. der Fallzeit beträgt der Fehler bei einem DP von 935 nur ± 13 Einheiten.

Als Ergebnis ist anzugeben:

1. Die Fallzeit der $^1/_8$-Zoll-Kugel für $c = 4$ Vol.-Proz.
2. Der Durchschnittspolymerisationsgrad.

3. Rechenbeispiel.

Zellstoff Att_5 Trockengehalt: 92,07 Proz.

$$\text{Einwaage: } \frac{3{,}200\text{ g}}{0{,}9207} = 3{,}475\text{ g}.$$

$F = 150{,}5$ Sek. $\eta_r = 50 \cdot 150{,}5 = 7525.$

$$DP = 492 \cdot (\sqrt[8]{7525} - 1) = 1010.$$

Zusammenfassung.

1. Ziel der Untersuchungen war die Schaffung einer Methode zur Bestimmung der Lösungsviskosität von zellulosehaltigen Stoffen, die bei erhöhter Genauigkeit einfacher auszuführen ist als die bisher hauptsächlich gebräuchliche Cuoxam-Methode.

2. Das Ziel wurde erreicht durch Ausbau und Verfeinerung des Verfahrens, die Stoffe unter Vermeidung einer Vorreife in Emulsion zu xanthogenieren und zu lösen.

3. Es wurde beobachtet, daß der Verlauf der Emulsions-Xanthogenierung durch die in verschiedenen Stoffen enthaltenen wechselnden Mengen von Verunreinigungen mit grenzflächenaktiver Wirkung stark beeinflußt wird, weshalb es zwecks Schaffung gleichmäßiger Xanthogenierungsbedingungen notwendig ist, diesen Faktor auszuschalten. Dies gelang durch die Zugabe bestimmter Mengen von Abietinsäure.

4. Weiterhin wurde festgestellt, daß der Einfluß des Luftsauerstoffs beträchtlich ist und in seiner Anwesenheit der zeitliche Abfall der Viskositätswerte bei verlängerter Xanthogenierungsdauer sehr bedeutend ausgeprägt ist, da zu dem Effekt der steigenden Dispergierung auch noch der eines oxydativen Abbaus hinzutritt. Dieser unerwünschte Einfluß des Luftsauerstoffes konnte durch die Zugabe kleinerer Mengen Glukose zwar nicht gänzlich, aber in für praktische Zwecke vollkommen genügendem Maße ausgeschaltet werden.

5. Die gemeinsame Zugabe von Abietinsäure und Glukose führte dann zu sehr gut reproduzierbaren Ergebnissen.

6. Für Zellstoffe, gänzlich verschieden hinsichtlich Herkunft, Ausgangspflanzenstoff, Herstellungsverfahren und Reinigungsgrad, erwies sich eine Laugenkonzentration von 15 Gewichtsprozenten während der Xanthogenierung durchschnittlich als die geeignetste, der eine 14proz. Lauge nicht viel nachstand. Um die Stoffe der Xanthogenierungsreaktion in ideal verteilter Form darzubieten, werden sie zuerst mit Wasser benetzt und dann mit Natronlauge höherer Konzentration in solcher Menge geschüttelt, daß sich die gewünschte Endkonzentration einstellte. Hierbei tritt eine restlose Zerteilung auch schwer zu zerteilender Zellstoffe ein, so daß auf irgendeine Vorbehandlung, außer eines einfachen Zerzupfens, verzichtet werden kann.

7. Ausgedehnte Untersuchungen an Gemischen von Zellstoffen sehr unterschiedlicher Lösungsviskosität und die Prüfung der Konzentrationsabhängigkeit ergeben, daß in unserem Falle die 8. Potenzformel von Heß und Philippoff

$$\eta_r = (1 + \frac{[\eta]}{8} \cdot c)^8$$

besser als die von Arrhenius und Bredée und de Booys geeignet ist, die Ergebnisse rechnerisch zu erfassen und auszuwerten.

8. Der Vergleich der so ermittelten und umgerechneten Viskositätswerte mit denen in Cuoxam nach Staudinger bestimmten DP ergab, daß durchschnittlich nicht nur eine sehr gute Übereinstimmung erzielt wurde, sondern daß auch die Streuungen nach der neuen Xanthatmethode wesentlich geringer sind, als sie bei der Cuoxam-Methode beobachtet werden.

9. Es wird eine genaue Beschreibung der Methode gegeben, bei der die Messung der Viskosität selbst in einfachster Weise mittels einer fallenden Kugel durchgeführt wird. Da sie bei der hohen Konzentration von 4 Proz. erfolgt, ist die Fehlergrenze klein und die Genauigkeit der Ergebnisse sehr zufriedenstellend.

Aus dem Anorganisch-Wissenschaftlichen Laboratorium des Werkes Leverkusen der I. G. Farbenindustrie A. G.

Anwendung der Elektronenmikroskopie beim Studium hydrothermaler Silikatreaktionen.

Von W. Noll (Leverkusen). (Eingegangen am 12. April 1944)

Die systematische Bearbeitung wasserhaltiger Silikatsysteme steckt im Gegensatz zu derjenigen der wasserfreien Silikatsysteme noch ganz in den Anfängen. Wie eine Durchsicht der älteren, von G. W. Morey und E. Ingerson[1]) mit großer Gründlichkeit zusammengestellten Literatur zeigt, ist das frühere Versuchsmaterial teils so heterogen bezüglich Ausgangssubstrat und Methodik, teils so unvollständig in der Angabe von Versuchsdaten, teils so ungenügend bezüglich der Kennzeichnung der Endprodukte, daß der Versuch, das gesamte Material unter einheitlichen Gesichtspunkten zusammenzustellen und auszuwerten, nur geringe Ausbeute zeitigen muß. Erst aus neuerer Zeit datieren Arbeiten, in denen begonnen wird, einzelne Systeme quantitativ abzutasten oder durchzuarbeiten.

Der Grund für die Vernachlässigung dieses Arbeitsgebietes liegt zweifellos nicht so sehr im Methodischen, das prinzipiell keine Schwierigkeiten bietet, als vielmehr darin, daß die Reaktionsprodukte hydrothermaler Reaktionen in silikatischen Systemen meist sehr feinkörnig sind und infolgedessen solange schwer oder nicht identifizierbar blieben, als man auf das Lichtmikroskop als einziges Hilfsmittel zur Phasenanalyse angewiesen war. Bei einer Durchsicht der älteren Literatur gewinnt man den Eindruck, daß mancher Autor sich von einer eingehenderen Bearbeitung eines einmal angeschnittenen Gebietes hat abhalten lassen, weil die Kennzeichnung von Reaktionsprodukten unüberwindliche Schwierigkeiten machte. Oft war schon durch die Feststellung, daß „amorphe" Produkte entstanden seien, der weiteren Erkenntnis eine Grenze gesetzt — wir wissen heute, daß diese Reaktionsprodukte in vielen Fällen submikroskopisch feinkristallin gewesen sind —, oft hat der Autor die lichtmikroskopische Diagnose mit einem Fragezeichen versehen müssen, weil eine ausreichende Bestimmung optischer und anderer Konstanten wegen zu geringer Teilchengröße nicht mehr gelang.

In dem ersten, mit Erfolg quantitativ bearbeiteten System K_2SiO_3—SiO_2—H_2O, dessen Veröffentlichung Morey und Fenner 1917 brachten[2]), waren alle Verbindungen von solcher Kristallgröße, daß sie mit dem Lichtmikroskop erfaßt und identifiziert werden konnten. Der Erforschung dieses Systemes ist daher in diesem speziellen Fall schon damals ein Erfolg beschieden gewesen.

Im allgemeinen konnte jedoch an eine Bearbeitung hydrothermaler Silikatreaktionen auf breiterer Grundlage erst gedacht werden, als die durch das Lichtmikroskop gesteckten Grenzen durch röntgenographische Methoden gesprengt wurden. Zugleich war damit die Möglichkeit geschaffen, das Dunkel, das über dem Gebiet der Hydrosilikate überhaupt lag, zu erhellen. Dies ist durch die Arbeiten zahlreicher Autoren, besonders U. Hofmann, K. Endell und Mitarbeiter, C. W. Correns und Mitarbeiter, R. W. Grim, I. W. Gruner, C. S. Ross und P. F. Kerr u. a. geschehen. Auf der Syntheseseite begann Verfasser zunächst mit der Untersuchung eines möglichst einfachen Systemes, Al_2O_3—SiO_2—H_2O[3]), W. Jander und Mitarbeiter nahmen später die Bearbeitung des Systemes MgO—SiO_2—H_2O auf[4]), [5]). Schon an diesen einfachen grundlegenden Systemen zeigte sich, daß jeder Versuch einer Bearbeitung früher hätte scheitern müssen. Kein einziges der wichtigsten Hydrosilikate dieser Systeme entstand in solcher Teilchengröße, daß es mikroskopisch identifizierbar gewesen wäre!

Die röntgenographischen Methoden haben zwar im Verein mit den neu gewonnenen Erkenntnissen über die Natur der Hydrosilikate überhaupt den Weg zum Studium der hydrothermalen Silikatreaktionen erschlossen, ließen aber selbstverständlich noch manchen Wunsch offen. So blieb insbesondere der Wunsch unerfüllt, die Reaktionsprodukte auch nach ihrer Gestalt kennenzulernen und wie im Lichtmikroskop gewissermaßen Korn für Korn analysieren zu können. Inzwischen sind durch das Elektronenmikroskop die Voraussetzungen für ein Studium dieser Art erfüllt worden, das im vorliegenden speziellen Fall um so aussichtsreicher erscheint, als die elektronenmikroskopische Untersuchung bei natürlichen Hydrosilikaten, wie den Ton-

[1]) G. W. Morey, E. Ingerson, Econ. Geol. **32**, Nr. 5, 607 (1937).

[2]) G. W. Morey, C. N. Fenner, J. Amer. chem. Soc. **39**, 1173 (1917).

[3]) W. Noll, Jb. Min. B. B. **70**, 65 (1935).

[4]) W. Jander, J. Wuhrer, Z. anorg. allg. Chem. **235**, 273 (1938).

[5]) W. Jander, R. Fett, Z. anorg. allg. Chem. **242**, 145 (1939).

mineralen, bereits gute Ergebnisse gezeitigt hat[6—10]).

Im folgenden wird über einige erste Untersuchungen berichtet werden, die mit Hilfe des Elektronenmikroskopes an einer Anzahl von Produkten hydrothermaler Silikatreaktionen gemacht wurden. Es sind dabei solche Verbindungen ausgewählt worden, deren Bildungsweise im hydrothermalen Bereich auf Grund neuerer Untersuchungen gut bekannt ist. Sie gehören den Systemen

$Al_2O_3/SiO_2/H_2O$,
$MgO/SiO_2/H_2O$,
$Al_2O_3/SiO_2/H_2O/R''O, R_2'O$,
$MgO/SiO_2/H_2O/R_2'O$

an (R'' = Ca, Mg, R' = K, Na). Alle untersuchten Präparate sind vom Verfasser selbst hergestellt worden. Einige Bemerkungen über die Herstellungsweise der Präparate und eine kurze Darstellung ihrer Bildungsbedingungen seien vorausgeschickt, da diese Unterlagen zum Verständnis des folgenden, insbesondere auch der getroffenen Auswahl elektronenmikroskopisch untersuchter Verbindungen notwendig sind.

Herstellungsweise der Produkte.

Als Ausgangssubstanzen wurden Mischungen der schwerlöslichen Komponenten in Form möglichst reaktionsfähiger Modifikationen — entweder mechanische Mischungen der Oxydhydrate oder Gelfällungen[11]) — mit Lösungen der leichtlöslichen Komponenten benutzt. Das System Bodenkörper/Lösung wurde in ruhenden Autoklaven im allgemeinen im Temperaturbereich von 200 bis 500° erhitzt. Die Expositionsdauer war von Fall zu Fall verschieden. Oft genügte bereits eine Erhitzungsdauer von einer Stunde, in anderen Fällen mußte die Erhitzungsdauer bis 150 Stunden gesteigert werden. Nach beendeter Exposition wurden die Autoklaven teils in Wasser, teils in Luft abgeschreckt, teils im Ofen erkalten gelassen. Ein Einfluß der Abkühlungsweise auf die Erhaltung des Gleichgewichtes ließ sich bei der röntgenographischen Analyse der Endprodukte nicht feststellen.

Bei den bisher durchgeführten Synthesen ist fast ausnahmslos die Konzentration an H_2O, ausgedrückt durch den Füllungsgrad der Autoklaven, bzw. der Wasserdampfdruck im Bereich jeder Isotherme konstant gehalten worden. Eine künftige, noch vollständigere Durcharbeitung der Systeme wird auch die Abhängigkeit der Reaktionen vom Wasserdampfdruck umfassen müssen. Nur für einige interessante Spezialfälle liegen erste Untersuchungen dieser Art vor.

Die Reaktionen spielen sich im heterogenen System an den Phasengrenzflächen fest/flüssig bzw. fest/gasförmig (fluid) ab. Die Bedingungen, unter denen diese Reaktionen ablaufen, sind nicht so übersichtlich, daß von vornherein unbedingt mit der Einstellung wahrer Gleichgewichte gerechnet werden darf. Die hier angegebenen Endprodukte der Reaktionen haben sich — mit wenigen Ausnahmen — als stabile Endprodukte erwiesen. Freilich sind es nur die röntgenographisch faßbaren Hauptkomponenten. Inwieweit daneben noch kleine Anteile von Ungleichgewichten entsprechenden Verbindungen auftreten, wird die elektronenmikroskopische Prüfung der Präparate zeigen müssen.

Tabelle I.

Temperatur ° C (Druck atü)	Molverhältnis $Al_2O_3 : SiO_2$ (H_2O = const.)					
	1 : 0	> 1 : 2	1 : 2	1 : 4	< 1 : 4	0 : 1
500° (530—540) . . .	Korund		Pyrophyllit + ?	Pyrophyllit	Pyrophyllit + SiO_2	SiO_2 (amorph)
400° (300)	Böhmit	Kaolinit + Böhmit	Pyrophyllit + Böhmit + Kaolinit (?)			
350° (168)			Kaolinit	Kaolinit + SiO_2		
300° (87)						
250° (41)						
↓			↓			

[6]) W. Eitel, H. O. Müller, O. E. Radczewski, Ber. Dtsch. keram. Ges. **20**, 165 (1939).

[7]) M. v. Ardenne, K. Endell, U. Hofmann, Ber. Dtsch. keram. Ges. **21**, 209 (1940).

[8]) A. Jacob, H. Loofmann, Bodenkunde u. Pflanzenernährg **21/22**, 666 (1940).

[9]) U. Hofmann, A. Jacob, H. Loofmann, Bodenkunde u. Pflanzenernährg **25**, 257 (1941).

[10]) V. Middel, R. Reichmann, G. A. Kausche, Wiss. Veröff. Siemens-Werke **1940**, Werkstoffsonderheft, S. 334.

[11]) Vgl. auch R. Schwarz und A. Brenner, Ber. Dtsch. chem. Ges. **56**, 1433 (1923).

Übersicht der wichtigsten Reaktionsprodukte.

1. Aus dem System $Al_2O_3/SiO_2/H_2O$.

Die wichtigsten silikatischen Neubildungen sind nach den Untersuchungen des Verfassers:

Kaolinit $Al_2(OH)_4[Si_2O_5]$.

Pyrophyllit $Al_2(OH)_2[Si_4O_{10}]$.

Ihr Bildungsbereich bei Veränderung des Verhältnisses Si/Al, jedoch bei konstantem Füllungsgrad (0,35, d. h. Wasserdampfdrucken, die unterhalb der kritischen Temperatur denen des gesättigen Wasserdampfes entsprechen) ist in der Tabelle I dargestellt.

2. Aus dem System $MgO/SiO_2/H_2O$.

Von Jander und Wuhrer, Jander und Fett und dem Verfasser ist das System bei hohen Wasserdampfdrucken studiert worden. Unter diesen Bedingungen wurden als Neubildungen nur die folgenden beiden Hydrosilikate gefunden:

Talk $Mg_3(OH)_2[Si_4O_{10}]$.

Serpentin $Mg_3(OH)_4[Si_2O_5]$

bzw. $Mg_6(OH)_6[Si_4O_{11}] \cdot H_2O$.

Ihre Bildungsweise bei Variation des Verhältnisses MgO/SiO_2 ist sehr übersichtlich, wie Tabelle II zeigt.

Tabelle II.

MgO/SiO_2	>3/2	3/2	3/2–3/4	3/4	<3/4
500° 400° 300° 200°	Serpentin +MgO	Serpentin	Serpentin +Talk	Talk	Talk +SiO_2

Die Verbindung Serpentin der Bruttozusammensetzung $2\,H_2O \cdot 3\,MgO \cdot 2\,SiO_2$ kommt in der Natur in Form von zwei verschiedenen Mineralen vor; dem Chrysotil mit faserigem, dem Antigorit mit blättrigem Habitus. Auf Grund des Habitus wird bisher gewöhnlich dem Chrysotil die Strukturformel $Mg_6(OH)_6[Si_4O_{11}] \cdot H_2O$, deren Bauelement bandförmige SiO_4-Tetraederverknüpfungen sind, dem Antigorit die Formel $Mg_3(OH)_4[Si_2O_5]$, deren Bauelement blattförmig verknüpfte SiO_4-Tetraederverbände sind, zugeschrieben. Inwieweit eine solche Unterscheidung berechtigt ist, wird noch zu diskutieren sein.

3. Aus den Systemen $Al_2O_3/SiO_2/H_2O/R''O, R_2'O$.

Aus diesen Vierstoffsystemen sind vom Verf. einige Ausschnitte studiert worden, in denen folgende Verbindungen auftreten:

Montmorillonite; im engeren Sinne Al-Montmorillonite vom grundsätzlichen Bautypus $Al_2(OH)_2[Si_4O_{10}]nH_2O$, mit adsorbiertem Na, K, Ca, Mg.

Kaliglimmer $KAl_2(OH)_2[(AlSi_3)O_{10}]$; der Zeolith Analcim $Na[AlSi_2O_6] \cdot H_2O$.

Kalifeldspat $K[AlSi_3O_8]$.

Zu den sonst vorherrschenden Hydrosilikaten mit Schichtengitterstruktur treten hier also auch Silikate mit dreidimensional unendlicher Verknüpfung von SiO_4- und AlO_4-Tetraedern (Raumnetzstrukturen).

Über die Bildungsbedingungen der Montmorillonite, des Analcimes und des Kalifeldspates unterrichtet Tabelle III.

Tabelle III.

Hydroxydzusatz	Molverhältnis $R_2'O$ bzw. $R''O/Al_2O_3$ ($Al_2O_3/SiO_2 = 1/4$)				
	0	< 0,2 : 1	0,2 : 1	1 : 1	2 : 1
NaOH	Kaolinit + SiO_2	Kaolinit + SiO_2 (>) + Montmorillonit (<)	Montmorillonit (+ Kaolinit)	Analcim	
KOH	„	„	Montmorillonit (+ Kaolinit)	K-Feldspat*) + ?	
$Ca(OH)_2$	„	„	Montmorillonit	?	
$Mg(OH)_2$	„	„	Montmorillonit	Montmorillonit	Montmorillonit

*) Während die Reaktionen im allgemeinen nach höchstens 24 Stunden zum Gleichgewicht geführt haben, war in diesem Falle eine Erhitzungsdauer von 144 Stunden erforderlich. Kalifeldspat entsteht allein und in reinem Zustand, wenn das Molverhältnis Al_2O_3/SiO_2 auf 1/6 eingestellt wird.

Die in die Reaktion eingeführten Alkalien und Erdalkalien werden von den Montmorilloniten aufgenommen. Diese können daher — ebenso wie die natürlichen nach Maßgabe ihres adsorbierten Basengehaltes — als Na-, K-, Ca- und Mg-Montmorillonite unterschieden werden.

Die Tatsache, daß Mg-Ionen im Gegensatz zu K, Na und Ca auch bei hohen Konzentrationen die Bildung von Montmorillonit veranlassen, hängt damit zusammen, daß Mg in das Montmorillonitgitter eintreten kann, wobei 2 Al durch 3 Mg ersetzt werden. Diese Ersetzbarkeit wurde bewiesen durch die Synthese einer Anzahl von Mg-Al-Montmorilloniten, die Glieder einer Mischkristallreihe der allgemeinen Zusammensetzung

$$Al_{2n}\,Mg_{6-3n}\,(OH)_4[Si_8O_{20}]\,m\,H_2O$$

sind[12]).

[12]) W. Noll, Angew. Chem. 53, 240 (1940).

Kaliglimmer entsteht bei Kalikonzentrationen, die zwischen denen der K-Montmorillonit- und der Kalifeldspatbildung liegen, z. B. bei 0,37 Mol je Mol Al_2O_3; in reinem Zustande dann, wenn zugleich das Molverhältnis SiO_2/Al_2O_3 auf 2 eingestellt wird.

4. Aus den Systemen $MgO/SiO_2/H_2O/R_2'O$.

Erste Untersuchungen in diesen Systemen mit R' = Alkalien [H. Strese und U. Hofmann[13]); Verf.] haben zu folgenden Verbindungen geführt:

Mg-Montmorillonit, grundsätzlicher Bautypus $Mg_3(OH)_2[Si_4O_{10}]\,n\,H_2O$, sog. „Hectorit".

Kali-Magnesia-Glimmer.

Mg-Montmorillonit entsteht analog wie Al-Montmorillonit bei Alkalizusatz zu Systemen der Zusammensetzung $3\,MgO/4\,SiO_2$. K^+ und Na^+ beeinflussen jedoch die Montmorillonitbildung in sehr verschiedenem Maße. Während in Na-haltigen Systemen offenbar in verhältnismäßig weitem Bereich des Na-Zusatzes Montmorillonit entsteht (3,3 Mol Na_2O/3 Mol MgO nach Strese und Hofmann; 0,3 Mol Na_2O/3 Mol MgO nach Verf.) tritt in K-haltigen Systemen Montmorillonit nur in schmalem Bereich der Konzentration und Temperatur, dazu noch als metastabiles Produkt auf. Der synthetische Magnesiummontmorillonit ist identisch mit dem entsprechenden in der Natur vorkommenden Mineral, das von U. Hofmann als „Hectorit" bezeichnet wurde.

Wie Na^+ die Bildung von Montmorillonit, so begünstigt K^+ in ausgesprochenem Maße die Entstehung von glimmerartigen Verbindungen, die von H. Strese und U. Hofmann je nach der Vollkommenheit der Ausbildung des Gitters, als „Glimmer niederer und höherer Ordnung" bezeichnet werden.

Bisherige Prüfmethoden.

Das Schwergewicht wurde bei der Identifizierung der Neubildungen auf die röntgenographische Analyse gelegt. Oft wurde außerdem das Lichtmikroskop zur Bestimmung der Lichtbrechung herangezogen, die aber, da die mikroskopisch erkennbaren Teilchen mit wenigen Ausnahmen Sekundärteilchen aus submikroskopisch kleinen Primärteilchen sind, nur ungefähre Anhaltszahlen geben kann; „mittlere" Werte aus α, β und γ nur dann, wenn die Teilchen regellos, ohne Bevorzugung besonderer Lagen angeordnet sind, was bei den meist blättchenförmigen Hydrosilikaten nicht der Fall zu sein braucht. Hin und wieder wurden bei synthetischen Hydrosilikaten mit Schichtengitterstruktur mikroskopisch doppelbrechende lamellenartige Bereiche beobachtet. Diese sind wahrscheinlich durch Parallellagerung bzw. Verwachsung vieler steilgestellter Primärblättchen und Addition ihrer optischen Effekte zustande gekommen.

Da für Hydrosilikate der vorliegenden Systeme der Verlauf der Wasserabgabe bei isobarem thermischem Abbau sehr charakteristisch ist, ist auch diese Methode herangezogen worden in Fällen, in denen das Röntgendiagramm die Einheitlichkeit eines Präparates erkennen ließ.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen.

Alle Aufnahmen wurden mit einem Siemens-Übermikroskop, Baujahr 1940, gemacht. Die Methodik lehnte sich weitgehend an Bekanntes und Bewährtes an. Die Präparate, die fast ausnahmslos unmittelbar nach ihrer Herstellung durch Waschen mit Alkohol—Äther getrocknet worden waren, wurden zunächst — mit Ausnahme der Montmorillonite — mit wenigen Tropfen n/100 Ammoniaklösung in der Achatreibschale zu einer feinen Paste zerrieben und sodann entsprechend den Vorschriften der Odénschen Normaldispergierungsmethode [siehe z.B.[14])] mit der gleichen Ammoniaklösung (auf 20 mg Präparat 100 cm^3 Lösung) 24 Stunden geschüttelt. Ein an einem Präparat vorgenommener Vergleich zwischen nicht in der Reibschale vorbehandelten Proben einerseits und verriebenen andererseits zeigte, daß eine Zerstörung der Primärteilchenstruktur durch die mechanische Vorbereitung nicht eintrat. Die Unebenheiten der Achatoberfläche müssen also in anderer Größenordnung als die Dimensionen der Primärkristalle liegen.

Die suspendierten feinen Teilchen wurden sodann auf einer Kollodiumfolie aufgefangen, die ihrerseits auf ein als Objektträger dienendes Cu-Drahtnetz mit 12000 Maschen je Quadratzentimeter aufgelegt wurde. Die Verwendung eines derartigen Drahtnetzes als Objektträger ist im hiesigen Laboratorium von H. Kircher vorgeschlagen und eingeführt worden und hat sich bestens bewährt. Sie bietet unter anderem den Vorteil, daß im Gegensatz zum einfach gebohrten Objektträger auf einem Objektträger sehr viele Felder zur Verfügung stehen und damit ein Wechsel des Präparates wesentlich seltener notwendig ist.

Bei der Präparierung von montmorillonithaltigen Proben wurde an Stelle der Ammoniaklösung eine n/50 Bariumchloridlösung verwendet, um durch Adsorption von Ba-Ionen an die Montmorillonitteilchen kontrastreichere Bilder zu

[13]) H. Strese, U. Hofmann, Z. anorg. allg. Chem. **247**, 65 (1941).

[14]) C.W. Correns, W. Schott, Kolloid-Z. **61**, 68 (1932).

bekommen. Der Zusatz an Bariumchlorid wurde so bemessen, daß er etwa 100 Milli-Äqu. pro Gramm Substanz betrug, d. h. der durchschnittlichen Sorptionskapazität von Montmorilloniten entsprach. W. Eitel und O. E. Radczewski habe diese „Anfärbemethode" für die Untersuchung von Montmorilloniten vorgeschlagen und mit gutem Erfolg bei natürlichen Montmorilloniten angewendet[15]).

Trotz der Vorsicht, die bei der Trocknung der Präparate zur Verhinderung der Bildung fester Sekundärteilchen angewandt worden war, und trotz der kräftigen Dispergierung blieb es oft schwer, eine gute Aufteilung zu erzielen. Dies erklärt sich zweifellos aus den Eigentümlichkeiten der Bodenkörperreaktion, bei der eine gegenseitige Verwachsung der neu entstehenden Primärkristalle leicht eintreten kann.

Reaktionsprodukte aus dem System $Al_2O_3/SiO_2/H_2O$.

1. Kaolinit.

Identifiziert durch Röntgendiagramm[16]). Lichtbrechung zwischen 1,561 und 1,568 (natürlicher Kaolinit $\alpha = 1{,}561$, $\gamma = 1{,}567$). Die Entwässerungskurve zeigt den typischen Sprung, allerdings bei etwa 50° niedrigeren Temperaturen als Zettlitzer Kaolinit[16]).

In Fig. 1 ist die Aufnahme eines synthetischen Kaolinites wiedergegeben, der durch 120stündiges Erhitzen von Tonerde- und Kieselsäurehydraten bei 300° gewonnen worden war. Vergleichshalber sind dieser Figur zwei Aufnahmen natürlicher Kaolinite an die Seite gestellt (Fig. 2 und 3). Die für die Schichtengitterstruktur mit blattförmigen Si_2O_5-Bauelementen charakteristische Blättchenstruktur ist dem synthetischen Kaolinit ebenso wie dem natürlichen Mineral eigen. Ebenso die häufig scharfkantige hexagonale Umgrenzung der Blättchen in der Zone [001], die durch die Sechsringverknüpfung der SiO_4-Tetraeder in den Si_2O_5-Netzen bedingt ist. Die sechsseitig umgrenzten Schüppchen neigen sowohl beim synthetischen wie beim natürlichen Kaolinit zu orientierter Verwachsung parallel (001). Bei dieser Übereinanderlagerung der Blättchen kommt es vor, daß infolge gegenseitiger Versetzung die Randpartie ein treppenartig gestuftes Aussehen erhält (hervorragend deutlich an dem dunkelsten Kristallaggregat in der Mitte des Bildes von Zettlitzer Kaolinit zu sehen, beim synthetischen Präparat z. B. im unteren Teile des Bildes). Jedoch ist die scharfkantig hexagonale Umgrenzung der Blättchen keineswegs die Regel. Sowohl die natürlichen Kaolinite wie das synthetische Präparat enthalten auch viele in der Zone [001] unregelmäßig, zum Teil rundlich umrandete Partikeln.

Nach U. Hofmann[17]) enthält der Kaolinit von Zettlitz in der Fraktion unter 0,6 μ etwa 50 Proz. eines glimmerartigen Tonminerales, des Sarospatites. Die Unterscheidung dieses Sarospatites vom Kaolinit im übermikroskopischen Bild ist schwer. Im allgemeinen werden die auf den Bildern des genannten Kaolinites sichtbaren dünnen grauen Plättchen wenigstens teilweise als Sarospatit angesprochen. Das Bild des synthetischen Kaolinites, der in Abwesenheit von Alkali hergestellt wurde und daher mit Sicherheit keine glimmerartigen Verbindungen enthält, zeigt jedoch derartige Blättchen in gleicher Ausbildung wie der Zettlitzer Kaolinit. Sie sind mithin hier auf jeden Fall als Kaolinit anzusprechen, nur in glimmerhaltigen Präparaten mangels weiterer Kriterien einstweilen nicht sicher zu deuten.

Eine früher von W. Eitel[6]) veröffentlichte Aufnahme eines ebenfalls vom Verf. hergestellten synthetischen Kaolinites zeigte deutlich Anteile nicht umgesetzter Ausgangsprodukte sowie vergleichsweise wenig deutlich ausgebildete Kaolinitkriställchen. Die wesentlich schlechtere Kristallisation dieses Präparates ist insofern interessant, als dieses Präparat aus Hydrargillit und Kieselsäure hergestellt worden war und sich bereits auf Grund der röntgenographischen Prüfung als schlechter durchreagiert erwiesen hatte als Präparate, die aus reaktionsfähigeren Modifikationen der Tonerdehydrate hergestellt wurden.

Die Kriställchen des synthetischen Kaolinites weisen also im übermikroskopischen Bilde alle wesentlichen Merkmale auf, die auch der natürliche Kaolinit zeigt. Sie sind nur durchschnittlich kleiner als die der natürlichen Kaolinite. Während bei diesen die Blättchen auf (001) größte Durchmesser von über 1 μ erreichen, messen bei jenem die Blättchen maximal etwa 300 mμ. Die Dicke der Blättchen scheint sich in den 3 Präparaten — nach der Absorption zu urteilen — größenordnungsmäßig nicht zu unterscheiden. Bei natürlichen Kaoliniten ist das Verhältnis von Dicke zu Durchmesser von Ardenne, Endell und Hofmann zu 1:5 bis 1:25, die Dicke zu etwa 20 mμ geschätzt, von Eitel[18]) zu 20 mμ bis 100 mμ elektronenoptisch bestimmt worden.

2. Pyrophyllit.

Debye-Diagramm ähnlich dem des natürlichen Minerales. Lichtbrechung etwa 1,558 (natürlicher P. $\alpha = 1{,}552$, $\beta = 1{,}558$, $\gamma = 1{,}560$). Entwässerungs-

[15]) W. Eitel, O. E. Radczewski, Naturwiss. **28**, 397 (1940).
[16]) W. Noll, Z. Kristallogr. B **45**, 175 (1934).
[17]) U. Hofmann, Chemie **55**, 283 (1942).
[18]) Siehe bei [7]), Anmerkung S. 1.

kurve analog dem eines P. von Boa vista. Hauptwasserabgabe zwischen 400° und 600°.

Wesentlich anders als die Kristalle des Kaolinites stellen sich, trotz der grundsätzlichen strukturellen Verwandtschaft (Schichtengitter, Si_2O_5-Blätter als Bauelemente) diejenigen des Pyrophyllites im elektronenmikroskopischen Bild dar. Der hier dargestellte synthetische Pyrophyllit war durch 7stündiges Erhitzen eines Gemenges von Böhmit, Bayerit und Kieselgel auf 400° erhalten worden (Fig. 4). Zum Vergleich sind ferner die Kriställchen eines makroskopisch dichten Pyrophyllites (Agalmatolithes, Fig. 5) aufgenommen worden. Beide Präparate bestehen aus Blättchen, die entweder in der Blättchenebene mehr oder weniger isometrisch ausgebildet sind oder aber langgestreckte, linealartige Formen haben. Eine scharfkantige hexagonale Umgrenzung wie bei Kaolinit ist hier nirgendwo festzustellen. Die Kriställchen des synthetischen Präparates lassen zwar Kristallkanten erkennen, die aber unter wechselnden Winkeln zueinander stehen. Zum Teil sind sie wie die des Agalmatolithes ganz unregelmäßig umgrenzt.

Das Bild des synthetischen Pyrophyllites ist in diesen wesentlichen Zügen dem des natürlichen Minerales sehr ähnlich. Andererseits ist es, vornehmlich dank der Neigung der Kristalle zu leistenförmiger Ausbildung, auch von den anderen hier dargestellten Silikaten vom Schichtengittertyp gut zu unterscheiden.

Reaktionsprodukte aus dem System $MgO/SiO_2/H_2O$.

1. Talk.

Identifiziert durch Röntgendiagramm. Lichtbrechung 1,559 (natürlicher T. $\alpha = 1{,}539$, $\beta \sim \gamma = 1{,}589$). Wasserabbaukurven vgl. bei [4]).

Talk ist strukturchemisch ein Pyrophyllit, in dem 2 Al durch 3 Mg ersetzt sind:

Talk $Mg_3(OH)_2[Si_4O_{10}]$.
Pyrophyllit $Al_2(OH)_2[Si_4O_{10}]$.

Trotz dieser strukturchemischen Analogie ist der Habitus eines synthetischen Talkpräparates, das durch hydrothermale Umsetzung von MgO und SiO_2 bei 500° und 540 atü während 7 Stunden gewonnen worden war, von dem des Pyrophyllites sehr verschieden. Das Präparat (Fig. 6 und 7) besteht zwar durchweg ebenfalls aus blättchenförmigen Kriställchen, die Blättchen weisen aber in der Zone [001] eine ausgesprochen rundliche oder seltener deutlich hexagonale Umgrenzung auf, entsprechend der Sechseck-Konfiguration in den Si_2O_5-Netzen des Gitters. Die für den Pyrophyllit typische linealartige Ausbildung vieler Kristalle ist hier nicht mit Sicherheit feststellbar. Ein zum Vergleich herangezogener natürlicher Talk zeigt ebenfalls nur isometrische, rundlich unregelmäßig oder teilweise hexagonal umgrenzte Teilchen, jedenfalls ohne bevorzugte Längserstreckung (Fig. 8).

Die verrundeten Konturen der Kriställchen des synthetischen Präparates lassen Zweifel aufkommen, ob es sich um primäre Wachstumserscheinungen oder um Korrosionsformen handelt. Berücksichtigt man aber, daß 1. das Präparat nach der hydrothermalen Abschreckungsmethode gewonnen worden war, 2. Talk herab bis zu Temperaturen von mindestens 300° hydrothermal stabil ist und 3. die in gleicher Weise hergestellten Präparate des Kaolinites und des Pyrophyllites keine vergleichbaren Effekte zeigen, obwohl gerade bei Pyrophyllit, der nur bis zu etwa 400° stabil ist, am ehesten eine Korrosion während der Abkühlung denkbar wäre — so muß man zu der Überzeugung kommen, daß die Formen der Kriställchen tatsächlich primären Wachstumsformen entsprechen.

Die Durchmesser der Blättchen des synthetischen Talkes, in (001) gemessen, sind klein. Sie liegen in der Hauptsache — soweit wegen der Übereinanderlagerung der Schüppchen feststellbar — bei etwa 100—200 mμ. Das Verhältnis von Dicke zu Durchmesser ist deutlich größer als bei dem Präparat des strukturverwandten synthetischen Pyrophyllites.

2. Serpentin.

Identifiziert durch Vergleich des Debye-Diagrammes mit dem von typischem Chrysotilasbest von Australien. Lichtbrechung der Sekundärteilchen sehr nahe an 1,54 (natürlicher Chrysotil n ~1,50—1,57). Untersuchungen des Entwässerungsverlaufes im Vergleich mit verschiedenen natürlichen Serpentinen vgl. bei [4]).

Das Mineral Chrysotil zeigt im elektronenmikroskopischen Bild Faserbündel, die bis in dünnste „Elementarfasern" von etwa 20 mμ Dicke aufgespalten sind (Fig. 9).

Bei den synthetischen Serpentinpräparaten ist die Frage des Habitus der Primärkristalle bisher völlig offen gewesen. Im Röntgendiagramm ist eine Faserstruktur, wie sie bei Aufnahmen von natürlichen Chrysotilfasern erscheint, nicht bemerkbar.

Die elektronenmikroskopische Untersuchung zeigt nun (Fig. 10), daß der im System $MgO/SiO_2/H_2O$ hergestellte Serpentin aus feinen Nädelchen bzw. Fäserchen besteht und demnach bezüglich des Habitus als Chrysotil zu bezeichnen ist. Freilich sind die Primärkristalle außerordentlich klein, verglichen mit den Dimensionen, die Chrysotilfasern in der Natur erreichen. Die Präparate lassen demzufolge äußerlich nicht die geringste Andeutung erkennen, aus der sich die Gestalt der Primärteilchen ableiten ließe. Sie

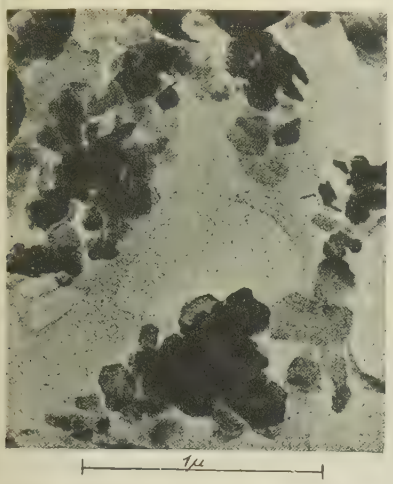


Fig. 1. Kaolinit synthetisch (K 15).

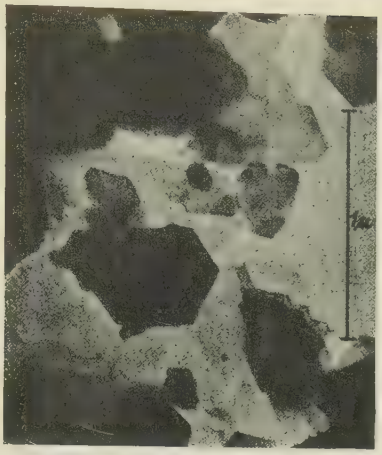


Fig. 2. Kaolinit aus Kaolin von Zettlitz.

Fig. 3. Kaolinit aus Kaolin von Oberwinter bei Bonn.

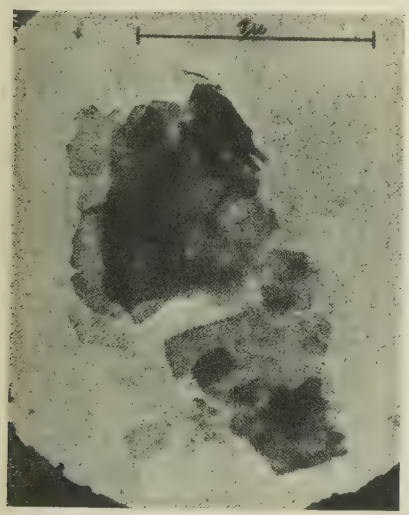


Fig. 4. Pyrophyllit synthetisch (K 134).

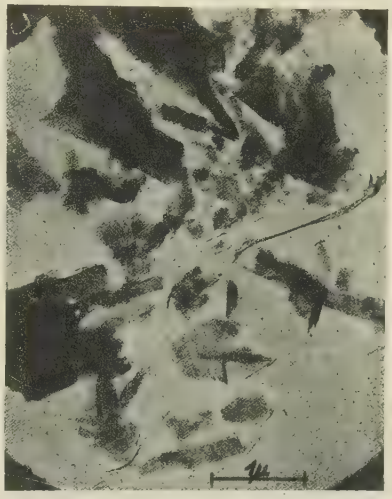


Fig. 5. Pyrophyllit (Agalmatolith) China.

Fig. 6. Talk, synthetisch (K 201).

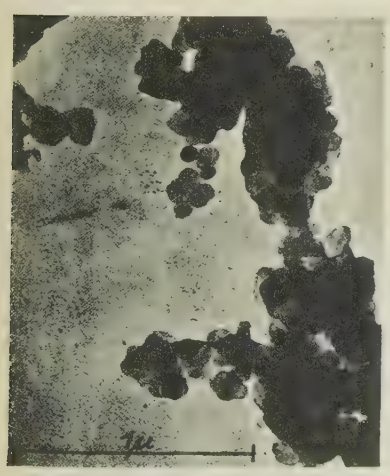


Fig. 7. Talk, synthetisch (K 201).

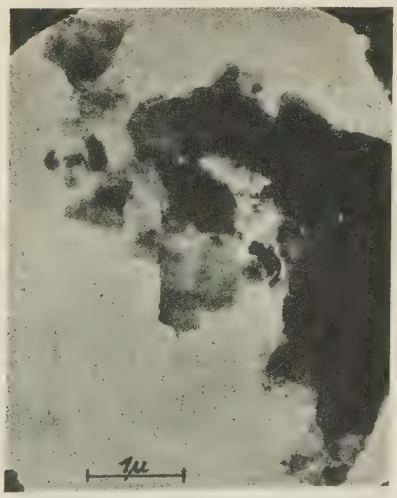


Fig. 8. Talk (Speckstein), Göpfersgrün.

Fig. 9. Chrysotil, Canada.

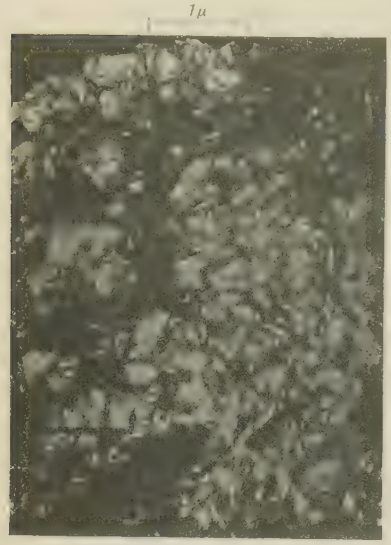


Fig. 10. Chrysotil, synthetisch (Mg 16).

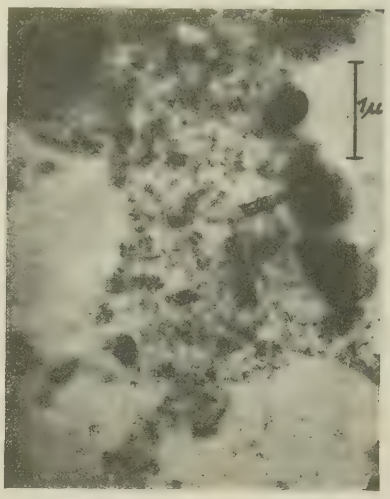


Fig. 11. Antigorit, synthetisch.

Fig. 12. Montmorillonit aus Bentonit, Wyoming, USA., mit Ba·· behandelt.

Fig. 13. Montmorillonit aus Ton von Heimbach bei Neuwied/Rhein.

Fig. 14
K/Al-Montmorillonit, synthetisch (K 175), mit Ba·· angefärbt.

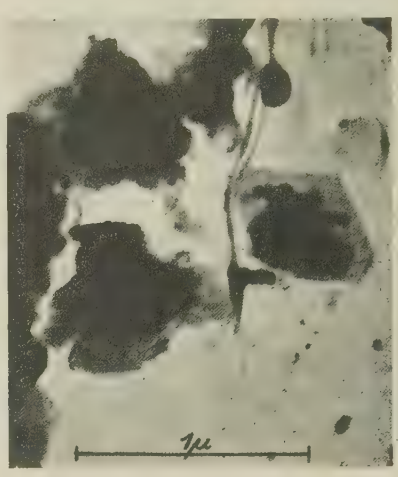


Fig. 15
K/Al-Montmorillonit (rechts + Kaolinit), synthetisch (K 175), mit Ba·· angefärbt.

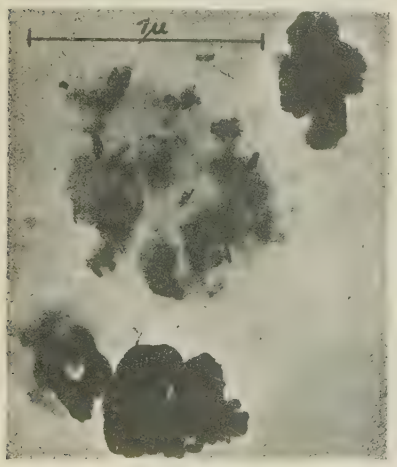


Fig. 16
Mg/Al-Montmorillonit (K 162), synthetisch, mit Ba·· angefärbt.

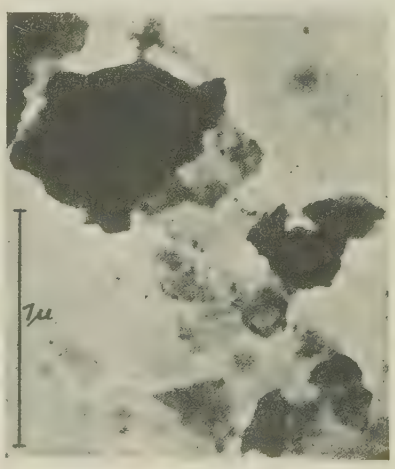


Fig. 17
Mg/Al-Montmorillonit (K 166), synthetisch, mit Ba·· angefärbt.

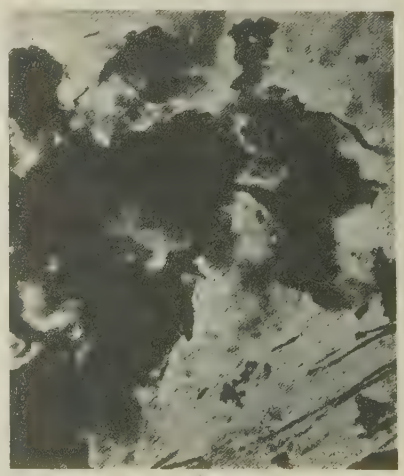


Fig. 18. Mg/Al-Montmorillonit (K 166), synthetisch, mit Ba·· angefärbt.

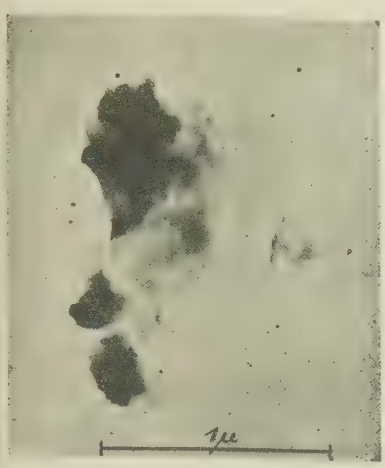


Fig. 19. Mischkristall Al/Mg-Montmorillonit $Al_2Mg_3[Si_8O_{20}](OH)_4$, m H_2O (K 204), synthetisch, mit $Ba^{\cdot\cdot}$ angefärbt.

Fig. 20. Mischkristall Al/Mg-Montmorillonit $Al_2Mg_3[Si_8O_{20}](OH)_4$, m H_2O (K 204), synthetisch, mit $Ba^{\cdot\cdot}$ angefärbt.

Fig. 21. Mischkristall Al/Mg-Montmorillonit $AlMg_{4,5}[Si_8O_{20}]$, m H_2O (Mg 115), synthetisch, mit $Ba^{\cdot\cdot}$ angefärbt

Fig. 22. Hectorit (Mg-Montmorillonit), synthetisch (Mg 19), mit $Ba^{\cdot\cdot}$ angefärbt.

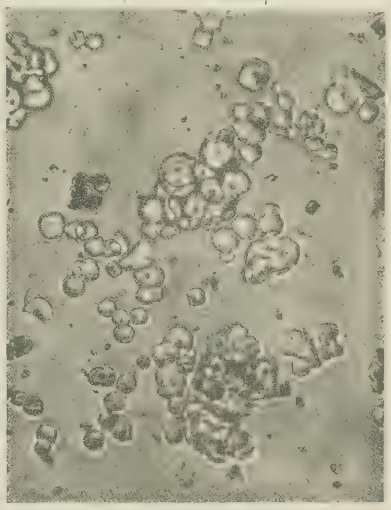


Fig. 23. Analcim $NaAl[SiO_4]$, synthetisch, lichtmikroskopisch.

Fig. 24. Kali-Feldspat (K 235), synthetisch.

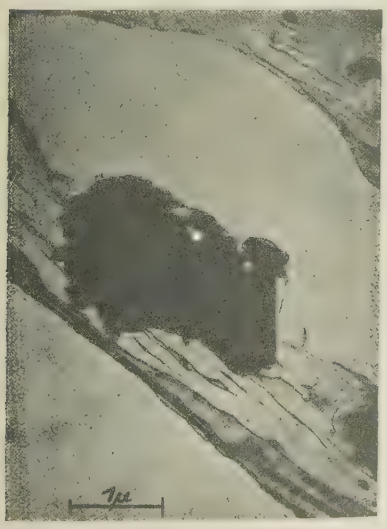


Fig. 25. Kristalle von Kali-Feldspat, synthetisch (K 235).

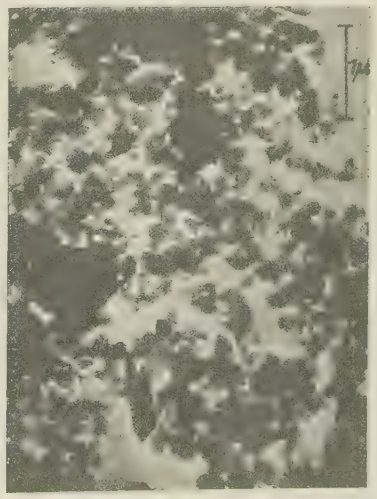


Fig. 26. K-Glimmer, synthetisch (K 229).

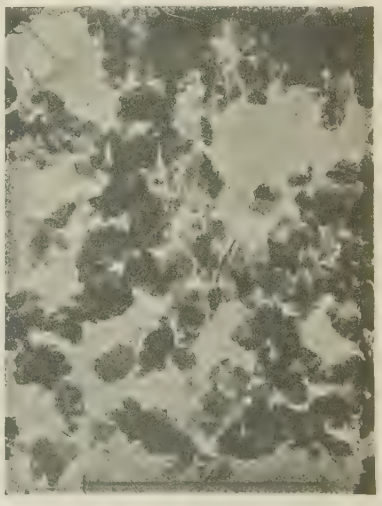


Fig. 27. K-Glimmer, synthetisch (K 229).

haben gelartige Beschaffenheit. Wegen der geringen Länge der Fasern ist auch im Debye-Diagramm kein Anzeichen einer Faserstruktur bemerkbar.

Die Fasern des synthetischen Präparates erreichen kaum Längen von 1 μ, ihr Durchmesser liegt in der Größenordnung von etwa 15 bis 30 mμ und damit ähnlich wie der Durchmesser der dünnsten Fasern des natürlichen Chrysotiles. Das bedeutet übrigens, daß die Faser, wie sie sich im elektronenmikroskopischen Bild darstellt, in der Richtung der a- und b-Achse nur rund 10 bis 20 Elementarzellen umschließt (a = 14,6 Å, b = 18,5 Å[19]).

Interessanterweise besitzt ein Präparat, das nach dem Vorgang von H. Strese und U. Hofmann[20]) im System $MgO/SiO_2/H_2O$ bei geringen K-Gehalten (Ausgangssystem der Zusammensetzung 5,2 MgO, 4 SiO_2, 0,005 K_2O) durch 24stündiges Erhitzen bei 300° hergestellt worden war, nicht faserigen, sondern blättchenförmigen Habitus (Fig. 11). Es ist demnach im Sinne der mineralogischen Nomenklatur auf Grund seines Habitus als Antigorit zu bezeichnen. Das Debye-Diagramm zeigt jedoch im wesentlichen dieselbe Interferenzfolge wie das Diagramm des synthetischen Chrysotiles und des Chrysotilasbestes von Australien.

Mit der habitusbestimmten Kennzeichnung der synthetischen Produkte als Chrysotil oder Antigorit ist also keineswegs über ihre Zugehörigkeit zu einem Gittertyp mit bandförmiger $[Si_4O_{11}]$- oder blattförmiger $[Si_2O_5]$-Tetraederkonfiguration entschieden. Es ist überhaupt fraglich, ob eine scharfe Unterscheidung zwischen beiden Bautypen durchführbar ist. Prinzipiell sind $[Si_2O_5]$-Blattstrukturen durch einen Kondensationsprozeß aus $[Si_4O_{11}]$-Bandstrukturen ableitbar, mithin zwischen dem Band und dem Blatt alle Übergänge durch Verbreiterung des ersteren möglich. Warren und Bragg[19]) haben bei der ersten Bestimmung der Kristallstruktur des Chrysotiles, dem sie ursprünglich die Strukturformel $Mg_6(OH)_6[Si_4O_{11}] \cdot H_2O$ zuschrieben, aus der Verbreiterung der Drehkristallreflexe mit dem Index k≠0 bereits geschlossen, daß die Bänder auch breiter sein können, als der Zusammensetzung $[Si_4O_{11}]$ entspricht. In jüngster Zeit vertreten B. E. Warren und K. W. Hering[21]) sogar die Ansicht, daß eine Schichtenstruktur besser als eine Bandstruktur den Röntgeninterferenzen gerecht wird.

Für die Richtigkeit dieser Anschauung spricht auch die von U. Hofmann gemeinsam mit dem Verfasser gemachte Beobachtung, daß Chrysotil das linienreiche Debyediagramm von Antigorit haben kann (vgl. auch Beobachtungen von I. W. Gruner[22])); ebenso die bereits genannte Feststellung, daß umgekehrt der synthetische Antigorit das interferenzärmere Bild eines natürlichen Chrysotilasbestes zeigt. Vom Habitus allein ausgehend läßt sich also eine Entscheidung darüber, ob $[Si_2O_5]$-Blatt- oder $[Si_4O_{11}]$-Bandstrukturen vorliegen, in diesem speziellen Falle nicht treffen.

Reaktionsprodukte aus dem System $Al_2O_3/SiO_2/H_2O/R''O, R_2'O$.

1. Montmorillonite.

Die Debye-Diagramme des synthetischen M. im Vergleich mit natürlichem siehe [23]). Innerkristalline Quellung, erkennbar an der Verlagerung der (001)-Interferenz mit Veränderung des Wassergehaltes wie beim natürlichen Montmorillonit. Lichtbrechung der lufttrockenen synthetischen Al-Montmorillonite, in Zedernholzöl gemessen, bei etwa 1,50, wie bei natürlichem Montmorillonit[24]).

Ardenne, Endell und Hofmann, Eitel und Radczewski u. a. haben bereits gezeigt (siehe Fußnote 7, 15), daß für die in verschiedenen Mineralparagenesen vorkommenden Montmorillonite im elektronenmikroskopischen Bild im allgemeinen das Fehlen jeder kristallographischen Umgrenzung und die eigentümlich „wolkige" Ausbildung der Kristallaggregate charakteristisch ist. Die blättchenförmigen Kristalle sind unregelmäßig lappig ausgebildet, erscheinen infolge wechselnder Dicke und Absorption fleckig und laufen randlich oft in dünnste Folien aus, wobei sie sich kaum noch von ihrem Untergrunde abheben. Durch die Anfärbung mit schweren Ionen (Cs^+, Ba^{++}, La^{+++}) nach Eitel und Radczewski werden einzelne Kriställchen schärfer sichtbar und lassen teilweise sechsseitige Umgrenzung, wie sie für die Schichtengitter mit $[Si_2O_5]$-Netzstrukturen charakteristisch ist, erkennen.

Fig. 12 zeigt ein solches Bild, erhalten von einem mit Ba-Ionen angefärbten Bentonit von Wyoming, USA. In der aus hauchdünnen, infolge wechselnder Dicke und Absorption fleckigen und im allgemeinen unscharf begrenzten Blättchen bestehenden Hauptmenge der Substanz hebt sich ein durch Ba-Ionen stark angefärbter

[19]) B. E. Warren, W. L. Bragg, Z. Kristallogr. **76**, 201 (1930).

[20]) Siehe Fußnote 13.

[21]) B. E. Warren, K. W. Hering, Phys. Rev. (2) **59**, 925 (1941).

[22]) I. W. Gruner, Amer. Mineralogist **22**, 102 (1937).

[23]) W. Noll, Chemie der Erde **10**, 129 (1936).

[24]) Über die Abhängigkeit der Lichtbrechung des M. von Wassergehalt und Einbettungsmedium vgl. Correns und Mehmel, Z. Kristallogr. **94**, 337 (1936); sowie Anm. 13, S. 84.

Kristall heraus, wobei eine teilweise hexagonale Umgrenzung sichtbar wird. Auch dieser Kristall ist bezeichnenderweise ungleichmäßig angefärbt. Ein großes Blättchen der Grundmasse ist einseitig (im Bilde rechts unten) scharf gegen die Kollodiumunterlage abgesetzt. Der scharfe Rand entspricht fraglos nicht einer Kristallkante, sondern ist, wie die starke Absorption der Kantenpartie zeigt, durch Aufbiegung — sei es einfache Aufrichtung, sei es zum Teil sogar Aufrollung — der Randpartie des Blättchens hervorgerufen. Erscheinungen dieser Art sind beim Durchmustern der Präparate häufig anzutreffen und auch von anderen Autoren beobachtet worden.

Die eigentümliche Ausbildung der Montmorillonitindividuen bringt es mit sich, daß — im Gegensatz beispielsweise zu dem wesentlich einheitlicher erscheinenden Kaolinit — die Bilder des Montmorillonites im Elektronenmikroskop sehr vielgestaltig sind (vgl. auch Fig. 13). Es ist daher schwer, mit der Wiedergabe einiger weniger Stichproben einen allgemeinen Eindruck von der Variationsbreite der Erscheinungen zu geben. Der Leser muß daher auch auf andere, bereits veröffentlichte Bilder von Montmorilloniten verwiesen werden (z. B. bei Fußnote 7, 8, 9, 10 und 15), die geeignet sind, in summa eine Vorstellung von der Fülle der Erscheinungen zu geben. Die Notwendigkeit einer Großzahlforschung, die sich bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung aus der Kleinheit der jeweiligen Bildausschnitte zwangsläufig ergibt, muß gerade im Falle des Montmorillonites eindringlich betont werden.

Das Gesagte gilt in gleicher Weise für die synthetischen Montmorillonite, von denen möglichst typische Bilder auszuwählen versucht wurde. Fig. 14 und 15 vermitteln Aufnahmen eines synthetischen Kali-Montmorillonites, der durch 24stündiges Erhitzen einer Mischung von Bayerit, SiO_2-Hydrat und KOH bei der Zusammensetzung 0,2 K_2O, Al_2O_3, 4 SiO_2 bei 300° gewonnen worden war. Das Präparat, das nach der Röntgenanalyse kleine Mengen Kaolinit neben Montmorillonit enthielt, wurde ebenso wie alle folgenden mit Ba-Ionen angefärbt. Es zeigt dunkle, stärker angefärbte Partien neben helleren, schwächer angefärbten. Die zarten, fleckigen Blättchen im mittleren Teile der Fig. 14 sind den folienartigen Kristallen des Bentonites von Wyoming zum Verwechseln ähnlich. Fig. 15 enthält außerdem im rechten Teil einen Kristall des — röntgenographisch nachgewiesenen — Kaolinites, der sich durch seine scharf sechsseitige Umgrenzung deutlich vom Montmorillonit unterscheidet.

Die Blättchen des Montmorillonites sind teilweise wie die des natürlichen Montmorillonites im Bentonit von Wyoming so dünn, daß sie sich kaum von der Folienunterlage abheben. Die Durchmesser der einzelnen Individuen sind in diesen wie in den folgenden Bildern nicht mit Sicherheit zu ermitteln, da starke Überlappungen die Regel sind. Ardenne, Endell und Hofmann[25]) schätzten bei natürlichen Montmorilloniten das Verhältnis von Dicke zu Durchmesser der Blättchen auf 1:100 bis 1:300. Bei den synthetischen Montmorilloniten dürfte dies Verhältnis ebenfalls klein sein, jedenfalls Werte erreichen, die weit unter denen des Kaolinites liegen.

In den folgenden Aufnahmen sind eine Anzahl verschiedener Mg/Al-Montmorillonite wiedergegeben. In Fig. 16 ein Montmorillonit, der bei der Einstellung 0,2 MgO/Al_2O_3, in Fig. 17 und 18 ein Montmorillonit, der bei der Einstellung 1 MgO/Al_2O_3 dargestellt wurde. Die Verwandtschaft der Präparate mit den oben gezeigten ist ohne weiteres zu ersehen. Als Fremdpartikeln sind offenbar die am unteren Rande von Fig. 16 liegenden Teilchen anzusprechen.

Die Fig. 19 bis 21 stammen von Mischkristallen von Aluminium- und Magnesium-Montmorilloniten. Besonderes Interesse beansprucht unter ihnen ein Bild, das ein einzelnes Sekundäraggregat aus vielen zarten, einander überlagernden Teilchen wiedergibt (Fig. 20). Die außerordentlich geringe Dicke der Primärkristalle ist namentlich am unteren und am oberen Rande des Teilchens zu erkennen. Sei es infolge verschieden starker „Anfärbung", sei es infolge verschiedener Dicke, hat das Aggregat ein unregelmäßig fleckiges Aussehen. Besonders auffällig sind stark betonte, wie dunkle Striche wirkende Randpartien, wie sie auch beim Montmorillonit von Wyoming beobachtet wurden. Zweifellos handelt es sich hier ebenfalls um randliche Aufrichtung, vielleicht sogar Aufrollung der überaus dünnen Folien. Die Aufnahme eines Mg-reichen Mischkristalles in Fig. 21 läßt, wenn auch weniger deutlich, gleiche Erscheinungen erkennen. Sie zeigt außerdem wenige kleine Kaolinitkriställchen neben der Hauptmenge des Montmorillonites.

Fig. 22 schließlich gibt einen Mg-Montmorillonit, den sog. Hectorit, wieder, der bei der Ausgangszusammensetzung 0,3 Na_2O, 3MgO, 4 SiO_2 durch 2stündiges Erhitzen bei 300° und ca. 90 atü dargestellt wurde. Das Bild weist die charakteristischen Merkmale eines Al-Montmorillonites auf und ist von dem eines solchen nicht zu unterscheiden.

[25]) M. v. Ardenne, Z. physik. Chem., Abt. A 187, 7 (1940).

2. Analcim.

Indentifiziert durch das Röntgen-Diagramm.

Analcim ist das einzige Hydrosilikat, das bei den hier geschilderten Reaktionen in mikroskopisch erkennbaren Teilchen auskristallisierte. Die lichtmikroskopische Untersuchung zeigt (Fig. 23), daß das synthetische Präparat überwiegend aus sehr flächenreichen, infolgedessen verrundet erscheinenden kubischen Kristallen besteht. Hin und wieder sind Würfel zu beobachten. Die Durchmesser der Kriställchen liegen bei etwa 5 bis 25 μ. Der Unterschied der Kristallgröße gegenüber z. B. dem Kaolinit beträgt also zwei Zehnerpotenzen. Damit tritt das hohe Kristallisationsvermögen des Analcims sehr augenfällig in Erscheinung.

Ein gleich hohes Kristallisationsvermögen dieses Minerales, wie der Gruppe der Zeolithe überhaupt, der es angehört, ist auch aus den natürlichen Mineralparagenesen bekannt, in denen Analcim, wie die meisten anderen Zeolithe, gewöhnlich in großen und gut ausgebildeten Kristallen vorkommt.

3. Kalifeldspat.

Das submikroskopisch feinkristalline Präparat ist röntgenographisch identifiziert worden. Das Debye-Diagramm stimmt mit dem des Adulares überein.

Im elektronenmikroskopischen Bild (Fig. 24, 25) zeigt sich, daß das als Kalifeldspat röntgenographisch identifizierte Präparat, das durch 144stündiges Erhitzen einer Mischung der Zusammensetzung K_2O, Al_2O_3, 6 SiO_2 bei 300° gewonnen worden war, in der Hauptsache aus unregelmäßig, teils rundlich, teils einige Kristallkanten aufweisenden Teilchen besteht, die gut dispergierbar sind. Entsprechend der dreidimensional unendlichen Anordnung der $[SiO_4]$-Tetraeder im Kalifeldspatgitter besitzen die Kriställchen auch in der Richtung senkrecht zur Folienunterlage beträchtliche Dicke und absorbieren stark. Nur gelegentlich konnten Kriställchen beobachtet werden, die deutlich allseitig von Kristallflächen umgrenzt sind. Fig. 25 zeigt ein Aggregat von einigen (drei?) von Kristallflächen begrenzten, miteinander verwachsenen Individuen.

Die Kriställchen messen im Durchschnitt in der Ebene des Bildes zwischen 0,1 und 1 μ.

4. Kaliglimmer.

Identifiziert durch Vergleich des Debye-Diagrammes mit Muscovit von Bengalen, dessen Zusammensetzung annähernd der des synthetischen Präparates $KAl_2(OH)_2[(AlSi_3)O_{10}]$ entspricht[26]). Lichtbrechung etwas niedriger als im Mittel bei Muscovit (1,550 gegen $\alpha = 1{,}556, \beta = 1{,}587, \gamma = 1{,}593$ bei Muscovit).

Untersucht wurde ein Präparat, das durch 200stündiges Erhitzen einer Mischung von Bayerit, Kieselgel und Kaliumkarbonatlösung im Verhältnis 0,37 K_2O, Al_2O_3, 2 SiO_2 bei 300° hergestellt worden war. Es besteht (Fig. 26), wie zunächst das Übersichtsbild bei schwächerer Vergrößerung zeigt, aus sehr kleinen, blättchenförmigen Kriställchen, die großenteils miteinander verwachsen und schwer dispergierbar sind. Die Gestalt der Blättchen ist aber trotzdem an isoliert liegenden Kriställchen und bei stärkerer Vergrößerung (Fig. 27) gut erkennbar. Zum Teil sind es unregelmäßig lappige Gebilde, zum Teil zeigen sie aber auch sehr scharfkantige, hexagonale Umgrenzung, wie sie von den Glimmermineralen her bestens bekannt ist.

In der Hauptmasse des Präparates ist der Durchmesser der Kriställchen auf (001) ziemlich einheitlich und liegt um etwa 200—500 mμ. Nur wenige Kriställchen erreichen größere Durchmesser. So gering die Schwankungen im Durchmesser sind, so scheinen doch die Unterschiede in der Dicke der Blättchen groß zu sein, wie sich aus der verschieden starken Absorption einzelliegender Kriställchen ergibt. Zarte dünn-leistenförmige Gebilde sind vielleicht als hochkant gestellte Blättchen oder Blättchenpakete zu deuten. Ihre Dicke liegt teilweise bei nur 50—100 Å.

* * *

Die Besprechung des hier dargestellten Materiales darf nun aber nicht abgeschlossen werden ohne einen ausdrücklichen Hinweis darauf, daß — wie schon speziell im Falle des Montmorillonites betont wurde —, infolge der Kleinheit der im Bild wiedergegebenen Ausschnitte mit wenigen Aufnahmen keinesfalls eine erschöpfende Vorstellung dessen gegeben werden kann, was der Beobachter subjektiv bei der Durchmusterung der Präparate wahrzunehmen vermag. Es wurde zwar versucht, möglichst typische Bilder auszuwählen. Bei dem einen Präparat gelingt dies leichter, bei dem anderen schwerer. Manche Präparate zeigen außer der röntgenographisch identifizierbaren Hauptmasse der Kriställchen auch Partikeln, die teils als Relikte nicht umgesetzter Ausgangsprodukte, teils als fremde Neubildungen zu deuten sind. Die Anteile dieser Komponenten sind meist so klein, daß sie im Röntgendiagramm nicht nachgewiesen werden können. So wurden in einem Al—Mg-Mischkristall (Präparat Mg 115) neben der Hauptmenge des Montmorillonites im Elektronenmikroskop wenige kleine Kriställchen von Kaolinit sowie Chrysotil gefunden, die wahrscheinlich keinem Gleichgewicht entsprechen.

[26]) W. Noll, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. phys. Kl. 1932, 122.

Das Elektronenmikroskop hat sich also auch beim Studium hydrothermaler Silikatreaktionen als ein außerordentlich wertvolles, zusätzliches Hilfsmittel erwiesen, insofern, als es Aussagen über Gestalt und Habitus, Größe und Aggregation der Kriställchen sowie über die Homogenität der Präparate machen kann. Die Unterschiede in der Erscheinungsform der verschiedenen Hydrosilikate im elektronenmikroskopischen Bild sind zudem zum Teil so groß, daß es bei einiger Übung und statistischer Kenntnis genügenden Materiales möglich ist, einzelne Hydrosilikate im elektronenmikroskopischen Bild auseinanderzuhalten (beispielsweise Kaolinit-Pyrophyllit-Montmorillonit-Chrysotil). In anderen Fällen ist dies freilich noch unmöglich (Kaolinit-Sarospatit), so daß auf jeden Fall die röntgenographische Untersuchung bei der Identifizierung der Reaktionsprodukte primär anzuwenden und entscheidend bleibt.

Was das Lichtmikroskop zu einem so wertvollen Instrument macht, ist die Möglichkeit, eine Substanz nicht nur phänomenologisch kennenzulernen, sondern jedes erfaßbare Korn durch Feststellung substanzcharakteristischer optischer Konstanten zu charakterisieren. Beim Elektronenmikroskop besteht ein diagnostisches Hilfsmittel in der Aufnahme von Elektronenbeugungsdiagrammen. Dieser Weg ist bereits zur Identifizierung von elektronenmikroskopisch aufgenommenen Präparaten beschritten worden[27]). Der Wert dieser Methode wird um so größer, je kleiner die Bereiche sind, die von dem Elektronenstrahl erfaßt werden, d. h. je feiner der Elektronenstrahl ausgebildet werden kann. Die bis heute in dieser Hinsicht erreichten Grenzen reichen noch nicht aus, um durch derartige „Feinstrahldiagramme" Einzelkristalle von den vorstehend beschriebenen Größen zu erfassen. Bei Anwendung besonderer Sorgfalt ist es M. v. Ardenne, Schiebold und Günther gelungen, den Durchmesser der durch den Feinstrahl erfaßten Bereiche äußerstenfalls auf 1 μ herabzudrücken[28]).

* * *

Die vorliegende Arbeit wurde im Anorganisch-wissenschaftlichen Laboratorium des Werkes Leverkusen der I. G. Farbenindustrie A.G. angefertigt. Fräulein Marianne Arens danke ich für ihre Hilfe bei der Herstellung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen.

[27]) H. O'Daniel, O. E. Radczewski, Naturwiss. **28**, 628 (1940).

[28]) M. v. Ardenne, E. Schiebold, F. Günther, Z. Physik **119**, 352 (1942).

Aus dem Forschungs- und Entwicklungslaboratorium Dr. H. Seemann, Freiburg i. Br.

Die wandernden Schlieren in elektronenoptischen Bildern von hochisolierenden Einkristallen, insbesondere Molybdänoxyd.

Von H. Seemann (Freiburg i. Br.). (Eingegangen am 3. April 1944)

Einer der wichtigsten Unterschiede zwischen lichtoptischen und elektronenoptischen Abbildungsverfahren besteht in der stark verschiedenen Beanspruchung der Objekte. Während es in der Lichtoptik fast in allen Fällen möglich ist, die Präparate vor Schädigung durch Wärme und Ultraviolettstrahlen zu bewahren, ist es bei elektronenoptischer Bilderzeugung bisher noch nicht gelungen, die typischen Elektronenwirkungen, Wärme und Aufladung, so weit zu mindern, daß sie nicht mehr als Störungserscheinungen zu betrachten sind.

Es ist schon als großes Glück zu bezeichnen, daß die Trägerfolien aus Nitro- und Azetylzellulose gerade so viel Leitfähigkeit besitzen, daß sie die wenigen in ihnen total absorbierten Elektronen schnell genug ableiten und eine merkliche Aufladung verhindern können. Bei intensiver Strahlung leiden hochisolierende Kristallblättchen, z. B. Glimmerflitter, dagegen so stark unter Aufladung, daß sie scheinbar flattern und in Wellungen geraten wie eine in starkem Winde wehende Fahne. Fig. 1 zeigt diese Erscheinung an Glimmer in 300facher Vergrößerung (mittels einer Magnetlinse) während eines durch richtige Dosierung erzielten Stillstandes der Flatterbewegung. Die beiden Bruchhälften des ursprünglich einheitlichen Glimmerblattes haben sich an der deutlich als dunklere Linie erkennbaren Bruchgrenze etwas überlagert und aus dem Blatt ist ein Loch (in der Mitte) und eine Kerbe (unten links) herausgebrochen. Die beiden Bruchhälften sind links und rechts außerhalb der Bildfläche noch mit der Objektträgerbohrung fest verbunden, während die oberen Ränder frei hineinragen.

Obwohl auch beobachtet wurde, daß derartige Blättchen ganz zur Seite gebogen wurden, ja abrissen und verschwanden, daß also große Abstoßungswirkungen durch die Aufladung erzielt wurden — das Vakuum war immer so hoch, daß eine Strömungswirkung der Gasreste auszuschließen war —, dürfen die scheinbar tiefen Falten des Bildes nicht als solche gedeutet werden, sondern ähnlich wie die im folgenden zu betrachtenden Einzelschlieren in sehr dünnen Molybdänoxydblättchen von Rasierklingenform als

elektronenoptische Schlieren. Dafür spricht auch in Fig. 1 schon der „Faltenwurf" an der sehr genau geradlinigen Bruchkante unten links, die den Anfang des ganz durchgehenden Bruches bildet. Gerade an dieser Kante verlaufen die Pseudofalten ganz unregelmäßig in allen Richtungen. Es sieht aus, als ob die schnurgerade Bruchkante durch eine steife Naht gebildet würde, die ein weiches Tuch etwas zusammengeschnürt hat.

Da eine solche Vorstellung mit dem Kristallcharakter des Glimmers nicht vereinbar ist, bleibt kaum eine andere Erklärung übrig, als daß es sich um rein elektronenoptische Ursachen handelt, also um Schlieren im Sinne der Lichtoptik, bei denen auch Interferenzerscheinungen noch hinzutreten können.

Sicher ist, daß die geradlinige Bruchkante unten links eine Kristallisationskante ist, und es ist nicht von der Hand zu weisen, daß eine große Anzahl „Falten" auf der rechten Hälfte des Bildes in dieser Bruchkantenrichtung weiterlaufen, wenn man berücksichtigt, daß die beiden Bruchhälften des Gesamtblattes sich etwas gegeneinander verdreht haben, wie die ungleiche Breite der Bruchüberlappung (der dunkle, vertikal durch die Bildmitte hindurchgehende zakkige Streifen) erkennen läßt. Vielleicht ließen sich auch andere Kristallisationsrichtungen im „Faltenwurf" nachweisen.

Wir haben uns hiermit nicht befaßt, sondern versucht, derartige Erscheinungen in weit kleineren hochisolierenden Kristallblättchen von gleicher Dicke zu verfolgen. Hierfür sind Molybdänoxydkristalle, die durch Glühen von Molybdändraht in freier Luft als Rauch entstehen, besonders geeignet. Die Fig. 2—7 zeigen einige für 70 kV-Elektronen gut durchlässige Blattkristalle, deren größte etwa die Dimensionsverhältnisse von Rasierklingen besitzen, wie man auf anderen Aufnahmen, in denen hochkant liegende Kristalle sichtbar sind, gut feststellen kann. Die meisten sind auf Kollodiumfolien niedergeschlagen, die nur auf Fig. 2 unten als horizontale Kante sichtbar ist. Die hellen Ecken oben rechts und links in Fig. 2 sind durch die Bildberandung im Reproduktionsverfahren entstanden.

Fig. 2 ist hauptsächlich dadurch wertvoll, daß mehrere wirkliche Falten der Kollodiumfolie gut sichtbar sind. Sie bilden sich oft beim Aufreißen der anfangs zusammenhängenden Folie durch Umklappen der entstehenden Ränder, so daß die im Bilde sichtbare Folie in der Nähe des unteren Randes teilweise doppelt, vielleicht auch dreifach überlappt ist. Die von dem unteren Kristall nach rechts unten verlaufende Kante dürfte ebenfalls der Rand einer solchen Überlappung sein. Durch das Reißen der Folie haben sich auch die übrigen Teile der nicht überlappten Folie verspannt und an den Rändern der beiden anderen Kristalle schwache Falten gebildet.

Bemerkenswert auf Fig. 2 ist nur noch der Verlauf der dunklen Schlieren auf dem obersten Kristall, die von der dicken Molybdän-Schmelzkugel ausgehen. Letztere hat sich auf ihm oder zwischen ihm und der Folie niedergeschlagen.

Auf den anderen Schlierenaufnahmen ist eine derartige unverkennbare Abhängigkeit der Schlierenbildung von den anhaftenden Schmelzkugeln nicht vorhanden. Dagegen scheinen auf Fig. 3 die inneren Ecken, in denen sich die Längskanten der beiden aufeinanderliegenden Kristalle kreuzen, Ausgangspunkte von zwei langen dünnen Schlieren zu sein, die in dem schräg liegenden Kristall bis zu dessen beiden Enden verlaufen. Diese beiden Kristalle waren frei auf einem Randgebüsch des Trägerdiaphragmas gewachsen. Der tragende Zweig des Gebüsches ist in der Reproduktion nicht sichtbar geworden, auf der Originalaufnahme (Agfa-Diapositivplatte „normal") aber deutlich erkennbar. Hiermit ist erwiesen, daß die Schlieren auch bei frei im Elektronenstrahlbündel liegenden Kristallamellen in der gleichen Form vorkommen wie bei den auf Folien liegenden. Das Auftreten ist indessen auf Folien doppelt bis dreimal so oft beobachtet worden als auf freiliegenden Kristallen. Hieraus könnte der Schluß gezogen werden, daß die Absorption der Elektronen, sei es Bremswirkung oder völliges Abfangen, die Erscheinung einleitet.

Dennoch darf nicht von der Hand gewiesen werden, daß auch Inhomogenitäten des Primärstrahlbündels dabei mitwirken, wie sie aus den elektronenoptischen Abbildungen von emittierenden Glühdrähten vom Verfasser seit 1931 bekannt sind [schiefe Initialemission[1])]. Die in fortwährender Bewegung befindlichen Emissionskrater in den Kristallitgruben oder ihr Wechsel sind Quellen von Bündelinhomogenitäten. Doch ist die bei jenen nur im groben (bei etwa 100-facher Vergrößerung) beobachtete Bewegung sprunghaft und funkelnd, die hier vorgeführte offenbar stetig und meist langsam, nur in wenigen bisher aufgefundenen Fällen schnell blinkend. Die Fig. 4 zeigt in etwa 30000facher Vergrößerung den einzigen Kristall, dessen Schlieren sich anfangs in heftig wallender Bewegung befanden und erst photographiert werden konnten, nachdem Stillstand eingetreten war.

Dieses allmähliche Stehenbleiben der Bewegungserscheinung ist allen Kristallen eigen. Nur in der ersten Minute nach erstmaliger Bestrahlung des möglichst kurz vorher hergestellten

[1]) H. Seemann, Z. Physik **79**, 742 (1932); **92**, 253 (1934); Erg. techn. Röntgenkunde **3**, 80 (1933).

Rauchniederschlages besteht Sicherheit, bewegte Schlieren aufzufinden. Nach 10 Minuten Bestrahlungsdauer sind fast alle zur Ruhe gekommen oder verschwunden, doch niemals so vollständig, daß die Kristalle wie klare Glasplättchen aussehen. Solche völlig homogen geschwärzte Abbildungen von Molybdänrauch-Kriställchen findet man vorzugsweise bei frei ankristallisierten, d. h. nicht auf einer Folie niedergeschlagenen Exemplaren. Sie sind meistens sehr blaß, also sehr dünn. Gleichmäßig dunkelgraue wurden bei Anwendung von 70 kV-Elektronen seltener beobachtet.

Daraus darf man folgern, daß die Dicke der Blättchen eine ausschlaggebende Rolle spielt. Dies zeigt Fig. 4 im Verein mit den sonstigen Beobachtungen deutlich. Der Kristall ist entweder in zwei Stufen gewachsen oder es liegen zwei koaxial zusammengeklebte aufeinander. Die Folie, auf der sie sich niedergeschlagen haben, kann dabei mitgewirkt haben. Der rechts überstehende Rand ist jedenfalls beträchtlich dünner als das mit Schlieren erfüllte Stück, nach Fig. 3 zu schließen vielleicht nur halb so dick wie der aufliegende oder zusätzlich angewachsene Kristall mit den zahlreichen dunklen Schlieren. Die beiden Kristalle der Fig. 3 dürften recht genau gleich dick sein.

Die langsame Bewegung der Schlieren ist aus den Fig. 5—7 dreier auf einer Folie liegenden Kristalle ersichtlich. Sie besaßen bei Beginn der ersten Aufnahme (Fig. 5) ein Bestrahlungsalter von etwa 10 Minuten und ein Kristallisationsalter von einigen Stunden vor Einbringung in das Vakuum. Aufnahme 5 und 6 sind im Abstand von etwa $^1/_2$—1 Minute exponiert worden, jede etwa 3 Sekunden, Aufnahme 7 einen Tag später, ohne daß sie aus dem Vakuum entfernt wurde. Man kann die groben Unterschiede der Aufnahmen 5—7 am besten an dem kleinsten Kristall erkennen, in dem die Schlieren auch am schnellsten wanderten. Die nach 24 Stunden aufgenommene Fig. 7 enthält auf dem kleinsten Kristall noch Schlieren, die denen vom vorherigen Tage gleich waren. Auf den beiden andern Kristallen sind dagegen kaum wiederzuerkennende Verhältnisse eingetreten und alle scharfen langen Schlieren sind einem trüben inhomogenen Grau gewichen. Auch war es nicht möglich, scharf einzustellen. Die starke Vergröberung des auf Fig. 5 und 6 noch relativ scharfrandigen tiefschwarzen Stäbchenschattens in dem größten Kristall, wie Fig. 7 sie zeigt, dürfte wohl auf Umkippen und Anlegen eines plattenförmigen Körpers, vielleicht eines hochkant stehenden relativ dicken Kristalls beruhen.

Die schärfsten Schlieren wurden auf langgestreckten Kristallen von der Form des untersten auf Fig. 2 beobachtet. Sie traten oft zu Paaren auf wie dort und die Paare bewegten sich in konstantem Abstande voneinander zuerst so schnell, daß man es auf den ersten Blick wahrnahm, dann langsamer über einen großen Teil der ganzen Kristallänge fort. Dabei war ihre Richtung oft genau senkrecht zur Längsachse. Meist aber waren sie schwach gekrümmt und etwas schräg gerichtet.

Auf kurzen Kristallen von der Form des kleinsten auf Fig. 5—7 traten im allgemeinen breite abgetönte Bänderschlieren auf, die an Interferenzbanden und -ringe gemahnen, aber ebenso an gewöhnliche Spannungsschlieren in unregelmäßig erhitzten Glasplatten, die man zwischen zwei Nikols beobachtet. Der Kristall oben links auf Fig. 2 könnte derartige Spannungsschlieren hervorbringen, wenn die auf ihm haftende Mo-Metallkugel heißer ist als er, was sicherlich der Fall war, da sie ja den größten Teil der auffallenden Elektronen total absorbiert. Auch der größte Kristall auf Fig. 7 läßt kleine Ringschlieren um die beiden größten Schattenkörper erkennen, nicht aber alle anderen Stellen, an denen Mo-Schmelzkügelchen haften.

Falls der große Kristall in Fig. 5—7 ein regelmäßig gewachsener Einkristall ist, was als wahrscheinlich angenommen werden darf, ist die Form der sich kreuzenden Schlieren nicht in Einklang mit den Formen von lichtoptischen Spannungsschlieren und Interferenzen zu bringen. Sie schneiden sich so, als ob die einen auf der einen Seite des Kristalls ihren Sitz haben und die anderen auf der entgegengesetzten Oberfläche, wobei zu berücksichtigen ist, daß der Kristall auf dem Objektträgerfilm haftet, ohne daß man

---

Text zu nebenstehenden Figuren:

Fig. 1. Freistehendes Glimmerblatt, in zwei gleiche, links und rechts liegende Teile zerbrochen und mit den Bruchkanten sich einige Millimeter überdeckend. Die scheinbaren „Tuchfalten" sind Schlieren, die sich je nach Versuchsbedingungen luftig oder langsam bewegen. Vergrößerung 1:300. 70-kV-Elektronen. Aufnahme mit einer magnetischen Linse.

Fig. 2. Molybdänoxyd-Kristalle auf Nitrozellulosefolie, die mehrere Falten geworfen hat, in denen die Kristalle unter Spannung liegen. Vergrößerung 1:20000. 70-kV-Elektronen. Aufnahme mit zwei Magnetlinsen.

Fig. 3. Zwei aufeinanderliegende Molybdänoxyd-Kristalle freistehend (ohne Folienunterlage). Vergrößerung 1:40000. Aufnahme mit zwei Magnetlinsen.

Fig. 4. Zwei koaxial aufeinanderliegende oder zusammengewachsene Molybdänoxyd-Kristalle. Vergrößerung 1:40000. Aufnahme mit zwei Magnetlinsen.

Fig. 8. Der zur Aufnahme der Abbildungen Fig. 1—7 benutzte elektronenoptische Universalapparat. Er ist baukastenartig als elektronenoptische Bank seit 1931 entwickelt worden und ist aus den Veröffentlichungen des Verfassers seit dieser Zeit bekannt. Die einzelnen Teile sind in den früheren Veröffentlichungen leicht wiederzuerkennen. Für den vorliegenden Fall wurde er mit drei magnetischen Linsen versehen, die ohne weiteres in das oben liegende horizontale Kamerarohr hineinpassen. Die Betriebsakkumulatoren haben ihren Platz auf dem vorderen dreieckigen Fußgestell. Die Kathode liegt rechts, die Platten- und Leuchtschirmkammer am linken Ende. Die Diffusionspumpe steht etwa 1 m hinter den Hauptapparat auf dem bekannten Dreifußgestell. Das ganze Aggregat ist während des Betriebes fahrbar.

Fig. 2

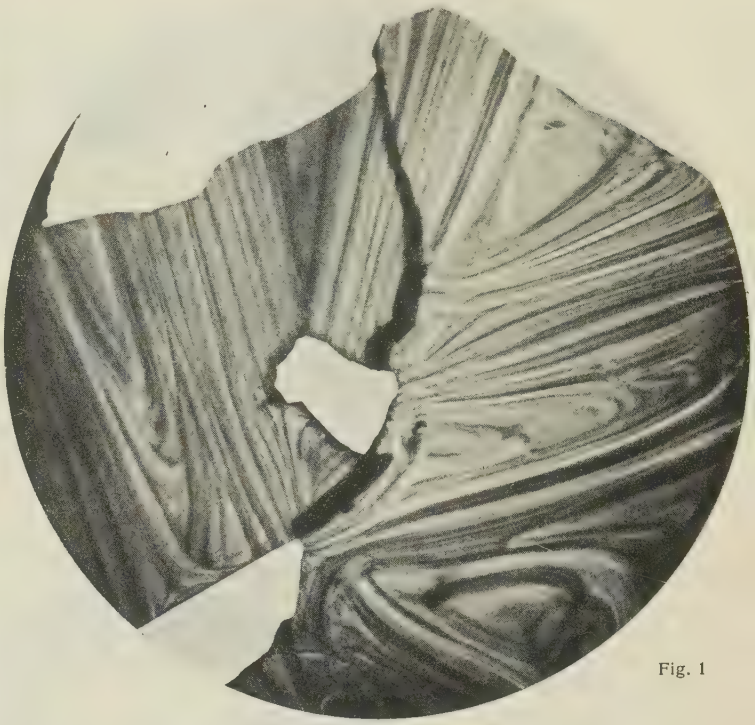


Fig. 1

Fig. 3

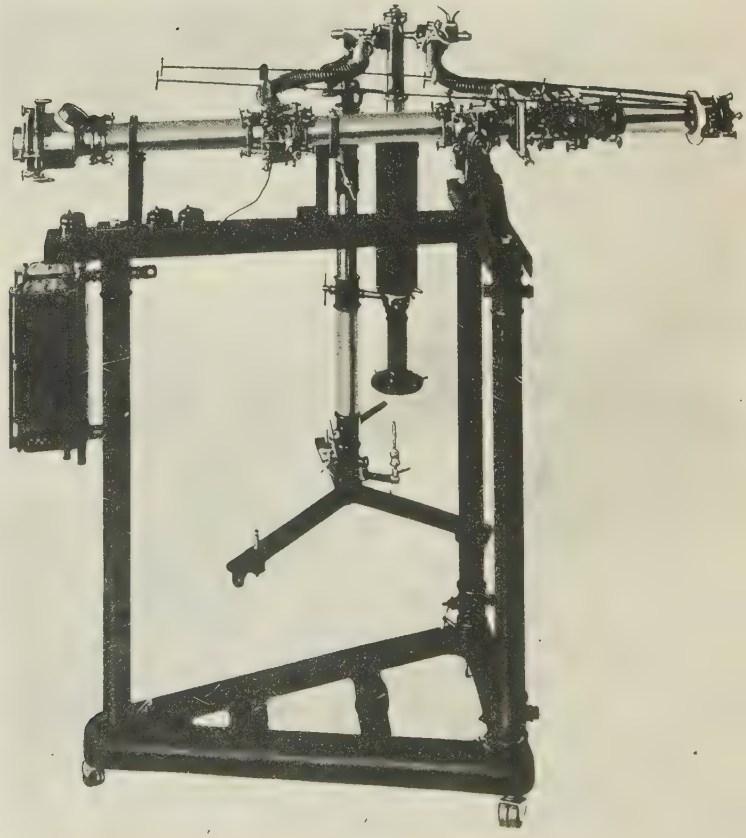


Fig. 8

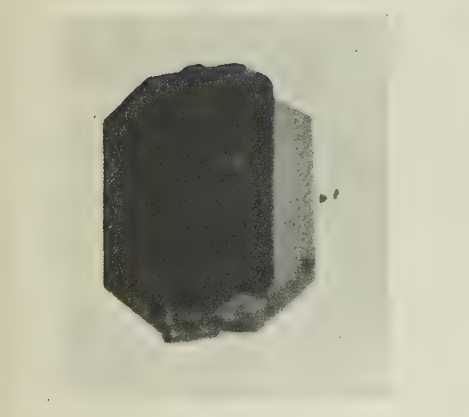


Fig. 4

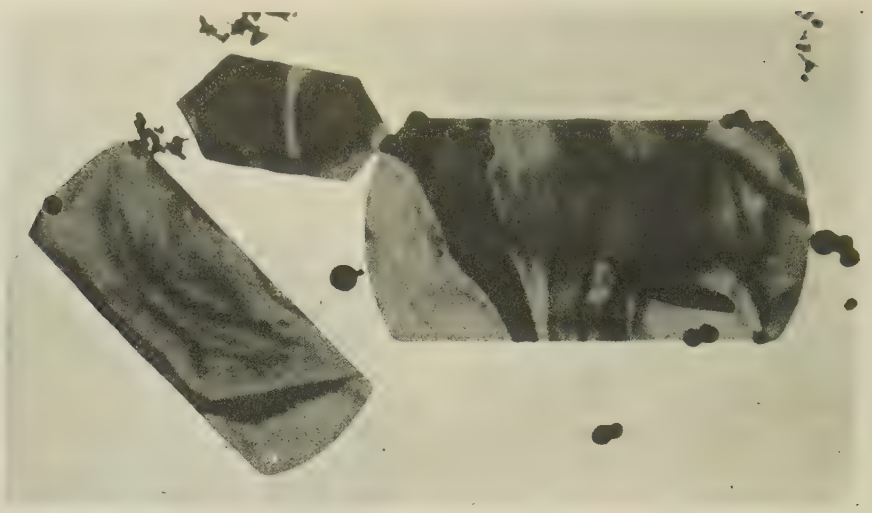


Fig. 5

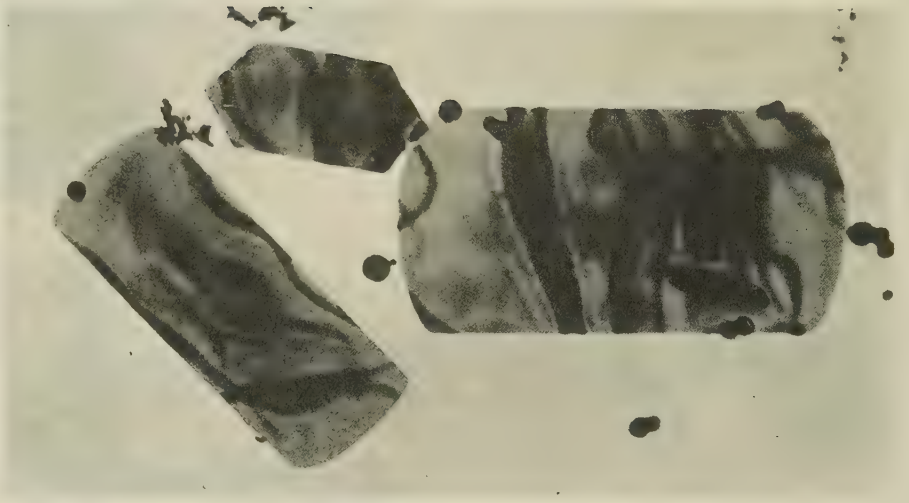


Fig. 6

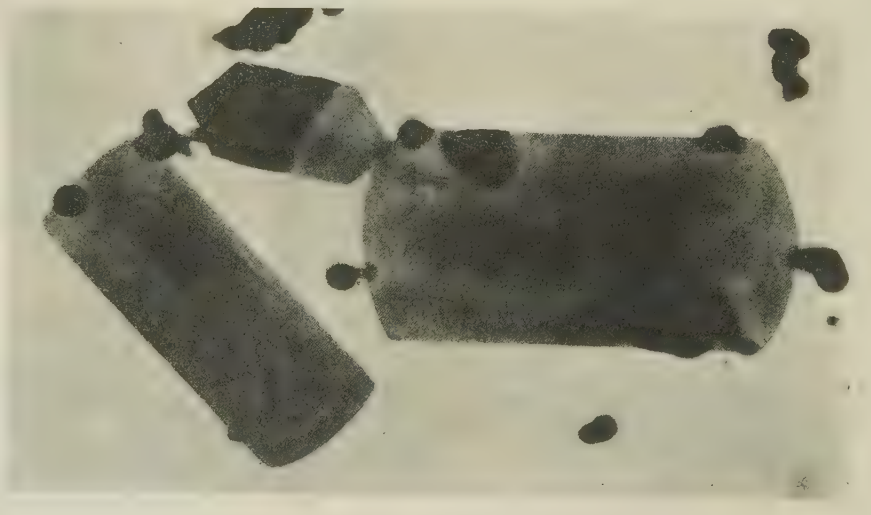


Fig. 7

Fig. 5—7. Drei auf Nitrozellulosefolie liegende Molybdänoxyd-Kristalle zu drei verschiedenen Zeiten aufgenommen, Fig. 5 und 6 im Abstand von einigen Minuten, Fig. 7 am nächsten Tage. Vergrößerung 1:40000. 70-kV-Elektronen. Aufnahme mit zwei Magnetlinsen.

nachweisen könnte, ob er ihn nur an einzelnen Stellen berührt oder mit seiner ganzen Fläche innig anliegt, wie z. B. alle organischen Mikroskopobjekte, die aus der wässerigen Aufschwemmung auf die Kolloidiumfolie niedergeschlagen werden.

Es wäre also denkbar, daß der sehr dünne Zwischenraum zwischen Kristall und Film, wenn kein vollkommenes Anhaften besteht, Anlaß zu Elektronenhäufungen oder Interferenzen gäbe, Newtonschen Ringen vergleichbar. Das gleiche gilt auch für Fig. 4, falls dort zwei Kristalle nur lose aneinander und beide auf der Folie haften. Wenn man beachtet, daß die ungefähr horizontal auf dem größten Kristall der Fig. 5—7 verlaufenden Schlieren von unten nach oben gewandert sind, während die beiden hakenförmigen von rechts oben nach links unten verlaufenden Schlieren ihre Plätze besser bewahrt haben, könnte man folgern, daß sie auf der dem Film zugewandten Kristalloberfläche ihren Sitz haben. Das Beobachtungsmaterial reicht hierfür aber nicht aus.

Sicher deutbar ist vorläufig fast nichts. Es mögen daher zunächst nur die folgenden Fragen zusammengestellt werden, die sich bei den Beobachtungen am meisten aufgedrängt haben:

1. Warum erscheinen die Schlieren ausnahmslos paarweise und meist in Gestalt dünner tiefschwarzer vereinzelter Doppellinien auf gleichmäßig hellgrauem Hintergrund?

2. Warum kommen breite bandenartige Schlieren ähnlich den lichtoptischen in inhomogenen Glasplatten viel seltener vor und warum sind solche beständiger?

3. Wie ist es mit dem Kristallbau zu vereinbaren, daß die dünnen Doppellinien sich unter beliebigen Winkeln schneiden und sich ein Paar unabhängig vom andern Paar bewegt oder stillsteht und daß sie dabei beliebige Krümmungen aufweisen können?

4. Warum erfolgt das Wandern der Paare fast immer in gleicher Richtung bis über das Kristallende hinaus, manchmal am anderen Ende von neuem beginnend, als ob das Paar dort von außen wieder einträte?

5. Warum bewirkt ein Wechsel des Glühfadens keine sicher nachweisbare Veränderung der Erscheinung und eine Verstellung des Glühdrahtes während der Beobachtung nur selten eine geringe zusätzliche Bewegung der Schlieren, vorzugsweise bei den empfindlicheren und seltenen Breitbandschlieren?

6. Warum treten die Schlieren häufiger auf, wenn die Kristalle auf Halbleiterfolien (Kollodiumhaut) aufliegen?

7. Welche Rolle spielen leitende oder halbleitende Dampfniederschläge bei dem sich über Stunden und Tage erstreckenden Verschwinden der Schlieren?

8. Welche Rolle könnten Schlieren bei Untersuchung organischer Stoffe spielen?

Da die letztere Frage zur Zeit die aktuellste ist, hielt Verfasser es für nützlich, mit der Veröffentlichung nicht zu warten, bis die Erklärungen gefunden sind.

Nachwort. Neuere Beobachtungen sprechen dafür, daß die physikalische Ursache der Brechungs-, Beugungs- oder Interferenzerscheinung in der Hauptsache in inneren Spannungen des Kristalls zu suchen ist und in deren Veränderlichkeit während der Bestrahlung durch Wärmewirkung der gebremsten Elektronen. Es wurde in einem einzelnen Falle ein vollständiges Spalten eines Kristallblattes parallel seiner großen Oberfläche von Anfang bis zu Ende verfolgt, bei dem ganz außerordentlich heftige Schlierenbewegung auftrat. Das Kristallblatt teilte sich im Bruchteil einer Sekunde in zwei Blätter wie zwei aufeinanderliegende Kartenblätter. Das eine Blatt krümmte sich dabei stark und schälte sich vom andern ab. Zuletzt hing es nur noch mit einer Kante an dem eben gebliebenen Blatt fest, wie wenn man von einem Notizblock ein Blatt umgeblättert, aber noch nicht abgerissen hat. Nach Vollendung dieser Spaltung war die heftige Schlierenbewegung verschwunden. Beide Spalthälften waren offenbar nun hinreichend entspannt. Bei der ebenso heftigen Bewegung der Schlieren des Doppelkristalls der Fig. 4 scheint die Entspannung langsam ohne erkennbare Trennung vor sich gegangen zu sein.

Es liegt nahe, die Ursache der Spaltung in Einschlüssen zu suchen, die bei gewöhnlichen großen Kristallen von der Mutterlauge herstammen oder aus Gasen bestehen. Auch bei der Entstehung der Molybdänoxyd-Kristalle während der Oxydation in freier Luft sind Einschlüsse von Gasen, insbesondere Stickstoff, denkbar, die dann bei der Erhitzung durch die Elektronen den Kristall sprengen. Bei frisch auskristallisiertem Kandiszucker ist es bekannt, daß er mit heftigem Ruck Sprünge bekommt, wenn man ihn mit warmen Fingern anfaßt.

Die Bezeichnung Schlieren dürfte daher zu Recht bestehen. Ob die Linienpaare dabei durch Brechung und Interferenz oder durch Beugung mit Interferenz entstehen, ist eine Frage für sich, ebenso wenn es sich um piezoelektrische Effekte handeln sollte, wenn also die mechanische Spannung nicht ausschließlich durch Elektronenerhitzung erzeugt oder vergrößert wird, sondern durch die Aufladungsungleichförmigkeiten direkt zustande kommt. Hierbei würde die Einkristallstruktur sich bemerkbar machen müssen.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald.

Über Kondensations-Aerosole: Quecksilbernebel und Bleioxydrauche.

Von Paul Nagel, Gerhart Jander und Günther Scholz (Greifswald).

(Eingegangen am 17. Mai 1944)

1. Einleitung.

Die Eigenschaften kolloider Systeme sind meist weitgehend von den Darstellungsbedingungen abhängig; das gilt auch für die Aerosole. Es ist daher bei dem Studium aerokolloider Systeme stets nötig, auch den Darstellungsverfahren eine besondere Aufmerksamkeit zu widmen, und zwar mit dem Ziel, solche Arbeitsmethoden zu finden, die gut reproduzierbare Systeme ergeben. Hierbei werden die reinen Kondensationsverfahren immer einen bevorzugten Platz einnehmen, da sie zu weitgehend isodispersen Aerosolen führen können. Soll aber eine Substanz durch ein Kondensationsverfahren aerokolloid verteilt werden, so muß sie folgenden beiden Bedingungen genügen: Einmal muß sie einen sehr kleinen Dampfdruck besitzen, damit eine hohe Übersättigung erzielt werden kann, so daß auch schon kleinste Kerne als Kondensationszentren wirksam werden können; nur so werden hochdisperse Systeme gebildet. Andererseits muß aber auch die Möglichkeit bestehen, die Substanz vor der Kondensation gleichmäßig und weitgehend im Raum zu verteilen. Diese Bedingung ist unerläßlich zur Erzielung der Gleichteiligkeit. Ein Verfahren, das diesen beiden Bedingungen weitestgehend genügt, macht sich die photochemische Zersetzung flüchtiger Metallverbindungen zunutze. Jander und Winkel[1]) stellten z. B. durch Belichten von Eisenpentakarbonyldampf hochdisperse Eisenoxyd-Aerosole dar und zur Bereitung von Quecksilbernebeln nutzten Harms und Jander[2]) die Empfindlichkeit von Quecksilberdimethyldampf gegen ultraviolettes Licht aus. Obwohl das Quecksilber bereits bei Zimmertemperatur einen nicht zu vernachlässigenden Dampfdruck hat, erwecken Quecksilbernebel doch insofern ein ganz besonderes Interesse, weil bei ihnen die Quecksilberteilchen aller Wahrscheinlichkeit nach kugelförmige Gestalt aufweisen[3]). Dadurch werden diese aerokolloiden Systeme einer theoretischen Behandlung und Auswertung leicht zugänglich.

Wenn wir nun in der vorliegenden Arbeit die Darstellung von Quecksilbernebeln durch Belichten von Quecksilberalkyldampf noch einmal zum Gegenstand einer experimentellen Untersuchung machen, so geschieht das deswegen, weil seinerzeit die Möglichkeit nicht ganz ausgeschlossen schien, die Quecksilberteilchen könnten bei dem von Harms und Jander beschriebenen Darstellungsverfahren infolge der Wärmeausstrahlung und auch infolge Ozonbildung in der Nähe der Belichtungslampe — einer „normalen Quecksilberdampflampe" der Firma Heraeus mit Kippvorrichtung zum Einschalten — oberflächlich oxydiert sein. Die besonders markanten Eigenheiten der so dargestellten Quecksilbernebel, nämlich das abnorm niedrige Einzelteilchengewicht und die sehr stark verlangsamte Koagulation würden dann nicht Eigenschaften von reinen Quecksilbernebeln sein, sondern von Quecksilber-Aerosolen mit Einzelteilchen, die eventuell ein Oxydhäutchen tragen. Aus diesen Gründen variierten wir neuderdings das Darstellungsverfahren insofern, als wir zur Belichtung des Quecksilberalkyldampfes eine „Niederdrucklampe" mit äußerem Wassermantel benutzten. Dadurch wurde die eventuell störende Wärmeentwicklung gänzlich und eine Ozonbildung weitestgehend hintangestellt. Ferner wurde das Quecksilberalkyl nicht wie seinerzeit verdampft, sondern, um auch eine gegebenenfalls vor der Belichtung eintretende thermisch bedingte Zersetzung zu verhindern, versprüht.

Schließlich unternahmen wir es noch, ganz analog Bleioxydrauche darzustellen, um auch oxydische Aerosole, deren aerokolloide Phase ein sehr hohes spezifisches Gewicht aufweist, in den

---

[1]) G. Jander und A. Winkel, Kolloid-Z. **63**, 5 (1933).

[2]) J. Harms und G. Jander, Kolloid-Z. **77**, 267 (1936).

[3]) Von Whytlaw-Gray [R. Whytlaw-Gray und H. S. Patterson, „Smoke: A Study of Aerial Disperse Systems" (London 1932), Seite 106] angestellte Dichtemessungen an Quecksilbertröpfchen lassen zwar auf eine stark aufgelockerte Struktur dieser Partikel schließen. Ein Vergleich mit den hier beschriebenen Quecksilbernebeln ist jedoch nicht ohne weiteres statthaft, da von Whytlaw-Gray keine Angaben darüber gemacht werden, wie er das Quecksilber in den aerokolloiden Zustand gebracht hat. Auf einen wesentlichen Unterschied zwischen seinem und dem hier beschriebenen Darstellungsverfahren deuten jedenfalls die beobachteten Teilchengewichte. Die Quecksilbertröpfchen, an denen Whytlaw-Gray seine Beobachtungen machte, hatten ein Gewicht zwischen $60 \cdot 10^{-15}$ und $1300 \cdot 10^{-15}$ g, während die in dieser Arbeit beschriebenen Quecksilbernebel Teilchengewichte zwischen $0{,}32 \cdot 10^{-15}$ und $11 \cdot 10^{-15}$ g aufweisen. Es ist also nicht abzusehen, inwieweit durch die Darstellung Bedingungen geschaffen sein könnten, die das Zusammenfließen der Tröpfchen bei der Aggregation etwa wegen einer starken Oxydschicht oder wegen Adsorption von Fremdstoffen an der Oberfläche der Tröpfchen verhindern könnten.

Kreis unserer Betrachtungen einbeziehen zu können.

2. Darstellung der Aerosole.

Zur Darstellung der Aerosole, über deren Eigenschaften im folgenden berichtet wird, bedienten wir uns folgender Versuchsanordnung: Als Versuchsraum diente ein Würfel von 1 m³ Inhalt. Mittels einer Schlickschen Wirbelstromdüse wurde für jeden Versuch eine Lösung von 1 g Diäthylquecksilber in 20 cm³ Petroläther in den Raum gesprüht. Der Dampf wurde durch einen langsam umlaufenden Rührer gut verteilt und dann durch eine im Raum befindliche, von außen zur Zündung gebrachte wassergekühlte Niederdruck-Quecksilberlampe mit einem 42 cm langen Leuchtrohr bei gleichbleibender Belastung (12 Amp.) belichtet. Die Lampe rotierte während der Belichtung langsam, um eine gleichmäßige Bestrahlung des Quecksilberdiäthyldampfes zu erzielen. Auch der Propeller drehte sich während der Belichtung weiter. Die Belichtungszeit variierte von Versuch zu Versuch zwischen 1 und 9 Minuten und bestimmte die Anfangskonzentration des Nebels. Das während der Zeit der Ultraviolettbelichtung nämlich nicht umgesetzte Metallalkyl stört wegen seiner sonstigen relativ großen Beständigkeit weiterhin nicht.

Die Bleioxydrauche wurden ganz analog durch Belichten von Bleitetramethyldampf dargestellt. Das beim Belichten dieser Alkylverbindung freiwerdende Metall oxydiert sich in der feinen Verteilung sofort an der Luft und kondensiert zu einem Bleioxyd-Aerosol. Die Belichtungszeiten variierten zwischen 1,5 und 4 Minuten

3. Charakterisierung der Aerosole.

In üblicher Weise wurde zunächst die Abhängigkeit der Teilchenzahl jedes Nebels vom Alter durch Auszählen mit dem Spaltultramikroskop festgestellt. Verwendet wurde ein Instrument von Leitz. Um einen definierten Zählraum zu erhalten[4]), mußte das Beleuchtungsobjektiv des Mikroskops weitgehend abgeblendet werden. Dazu war es nötig, eine Lampe höchster Lichtintensität zu verwenden, um auch noch die kleinsten Teilchen einwandfrei sehen zu können. Wir verwendeten daher zur Beleuchtung des Zählraumes eine Quecksilber-Höchstdrucklampe von Osram (500 Watt). Durch geeignete Wahl von Beobachtungsobjektiv, -okular und Netzplatte konnten Zählräume eingestellt werden, die in ihrer Größe der jeweiligen Teilchenzahl angepaßt waren.

Zur Bestimmung der jeweils herrschenden Aerosolkonzentration wurden während der Versuchsdauer jedesmal etwa 10 Gasproben, deren Volumen durch eine Gasuhr gemessen wurde, dem Raum durch ein dichtes Filter, bestehend aus zwei auf ein Glassieb aufgepreßten Filterplatten, entnommen. Das insgesamt dem Raum entzogene Volumen betrug höchstens 10 Proz. des Rauminhalts des Versuchswürfels. Bei den Konzentrationsbestimmungen der Quecksilbernebel wurde das auf den Filtern niedergeschlagene Quecksilber mit 50 cm³ Chlorwasser, das noch 0,1 normal an Salzsäure war, vom Filter heruntergelöst. Aus dieser Lösung wurde dann das Chlor durch Durchleiten von Stickstoff bei 80° C entfernt. Die Bestimmung des Quecksilbers wurde spektralphotometrisch mittels Dithizon nach Fischer[5]) durchgeführt. Zur Bestimmung des Bleioxyds wurden die Filter mit 50 cm³ 0,1 normaler Salzsäure langsam und sorgfältig extrahiert, dann wurde die Lösung ganz schwach ammoniakalisch gemacht und in ihr das Blei mit Dithizon ausgeschüttelt; anschließend wurde das Blei in salzsaurer Lösung mittels Kaliumzyanid aus dem Komplex vertrieben und die äquivalente Menge des Dithizons spektralphotometrisch bestimmt. In beiden Fällen ergaben Probebestimmungen mit bekannten Quecksilber- bzw. Bleimengen einwandfreie Resultate. Es zeigten aber die Ergebnisse der Bleibestimmungen bei den Aerosolentnahmen im Gegensatz zu den Quecksilberbestimmungen gewisse Streuungen, die wohl darauf zurückzuführen sind, daß sich das Bleioxyd aus den Filtern weniger gut entfernen läßt.

Die Filter wurden immer wieder verwandt und nach jeder Extraktion gründlich mit Wasser gewaschen und anschließend mit Alkohol und Äther getrocknet. Trocknen im Trockenschrank macht sie für die von uns untersuchten sehr feinteiligen Aerosole durchlässig.

Aus den Kurven für die Teilchenzahl und die Konzentration in Abhängigkeit von dem Lebensalter des Aerosols wurde die Änderung des mittleren Teilchengewichts mit der Zeit errechnet.

4. Diskussion der Versuchsergebnisse.

a) Quecksilbernebel. In der Tabelle I sind die Meßresultate, die an insgesamt sechs Quecksilbernebeln gewonnen wurden, zusammengestellt. Für vier verschiedene Alterungszeiten der Aerosole sind die Raumkonzentration, die Teilchenzahl und das mittlere Einzelteilchengewicht angegeben.

Da ein Vergleich der einzelnen Aerosole und eine gute Übersicht über alle untersuchten Systeme an Hand der in der Tabelle I wiedergegebenen Zahlen nur schwer zu gewinnen ist,

[4]) K. E. Stumpf, Kolloid-Z. **86**, 339 (1939).

[5]) H. Fischer, Z. Angew. Chem. **47**, 685 (1934); Z. analyt. Chem. **103**, 241 (1935).

Tabelle I.

Quecksilbernebel, dargestellt durch Belichten von Quecksilberdiäthyl mit der Niederdrucklampe.

Versuch Nr.	Belichtungszeit in Minuten	Alter in Minuten	Konzentration in mg/m³	Teilchenzahl · 10^{12} pro m³	Mittleres Teilchengewicht in g · 10^{-15}
1	9	0	105	—	—
		15	75	13	5,5
		60	31	3,5	9,1
		120	18	1,6	10,8
2	8	0	93	—	—
		15	56	11,5	4,7
		60	27	2,9	9,6
		120	15	1,4	10,2
3	3	0	35	—	—
		15	30	7,3	4,1
		60	14	1,9	7,2
		120	7,6	0,8	8,5
4	2	0	14,5	—	—
		15	12,8	5,7	2,0
		60	8,5	1,5	5,5
		120	5,2	0,7	7,2
5	1,5	0	9,5	—	—
		15	8,0	5,0	1,6
		60	4,6	1,0	4,2
		120	3,5	0,5	6,3
6	1	0	6,2	—	—
		15	4,4	2,2	1,9
		60	2,6	0,7	4,1
		120	1,5	0,3	5,3

haben wir zu diesem Zweck in den folgenden Darstellungen die Aerosolkonzentration bzw. das Teilchengewicht der zu besprechenden Systeme in drei verschiedenen Alterungsstadien in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration graphisch dargestellt.

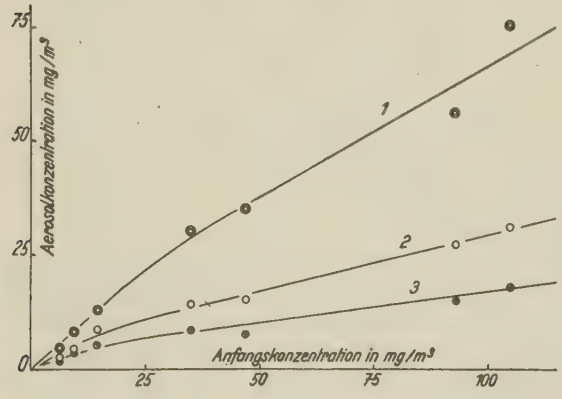


Fig. 1. Quecksilbernebel, dargestellt durch Belichten von Quecksilberdiäthyl mit der Niederdrucklampe. Abhängigkeit der Aerosolkonzentration von der Anfangskonzentration nach 15 (Kurve 1), 60 (Kurve 2) und 120 (Kurve 3) Minuten Lebensdauer des Aerosols.

In der Fig. 1 ist die Aerosolkonzentration der Quecksilbernebel für ein Alter von 15, 60 und 120 Minuten in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration wiedergegeben. Aus der Figur ergibt sich zunächst, daß für Anfangskonzentrationen > 25 mg/m³ in allen dargestellen Alterungsstadien der Nebel die Raumkonzentration der Anfangskonzentration proportional ist. Bei kleineren Anfangskonzentrationen sind die Kurven etwas nach unten umgebogen und gehen durch den Nullpunkt; auf diese Erscheinung wird bei der Besprechung der Teilchengewichte noch zurückzukommen sein. Weiterhin ist aus der Figur zu ersehen, daß die Kurven 1 und 2 in recht weitem Abstand voneinander verlaufen, während Kurve 3 nur wenig tiefer als Kurve 2 liegt. Das bedeutet, daß alle dargestellten Nebel in dem Zeitintervall von 15 bis 60 Minuten erheblich mehr an aerokolloider Substanz verlieren als in dem zweiten Zeitraum von 60 bis 120 Minuten, oder, nun für jeden Nebel einzeln betrachtet, daß die Konzentrations-Zeit-Diagramme zunächst einen recht steilen, dann flacher werdenden Konzentrationsabfall aufweisen. Der Befund ist überraschend; denn diese starke Konzentrationsabnahme mit der Zeit deutet im allgemeinen auf anisodisperse Systeme[6]). Nun handelt es sich hier aber doch um Kondensationsaerosole, das heißt um Aerosole eines Darstellungsverfahrens, das bestimmt recht gleichteilige Systeme liefert, zumal noch die später zu

[6]) A. Winkel und G. Jander, Schwebstoffe in Gasen (Stuttgart 1934), 48.

besprechende Änderung der Einzelteilchengewichte während des Alterns der Aerosole für die Gleichteiligkeit spricht. Man wird die Isodispersität der Nebel damit wohl als gesichert ansprechen müssen. Dann muß man aber bedenken, daß Quecksilber doch einen recht beträchtlichen Dampfdruck hat, und daß der Dampfdruck mit abnehmender Teilchengröße noch entsprechend der Thomsonschen Beziehung[7]) ansteigt. Es ist dann wohl sehr leicht möglich, daß die Tröpfchen teilweise verdampfen und daß der Quecksilberdampf sich an den Wänden des Versuchsraums, die ja wegen dessen relativ geringer Größe das System stark beeinflussen können, niederschlägt. Daß dieser starke Konzentrationsabfall bei den konzentrierten Nebeln nicht nur absolut, sondern auch relativ am ausgeprägtesten ist, findet dann seine einfache Erklärung darin, daß die Nebel, wie man aus der Tabelle I entnehmen kann, anfänglich um so höhere Teilchenzahlen aufweisen, je höher ihre Anfangskonzentration ist. Der Befund von Whytlaw-Gray[8]), daß an mikroskopisch kleinen Quecksilbertröpfchen keine Gewichtsabnahme mit der Zeit stattfindet, kann nicht als Gegenbeweis gewertet werden, denn unsere aerokolloiden Quecksilberteilchen sind um Größenordnungen kleiner als die von Whytlaw-Gray untersuchten Tröpfchen.

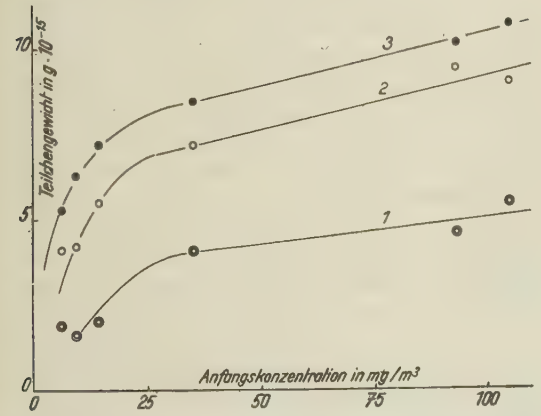


Fig. 2. Quecksilbernebel, dargestellt durch Belichten von Quecksilberdiäthyl mit der Niederdrucklampe. Abhängigkeit des mittleren Teilchengewichts von der Anfangskonzentration nach 15 (Kurve 1), 60 (Kurve 2) und 120 (Kurve 3) Minuten Lebensdauer des Aerosols.

Betrachten wir nun Fig. 2, die für die Quecksilber-Aerosole in drei verschiedenen Alterstadien der Nebel die Abhängigkeit des mittleren Einzelteilchengewichts von der Anfangskonzentration wiedergibt. Zunächst ist festzustellen, daß die Teilchengewichte durchweg sehr klein sind. Auch bei den konzentriertesten Nebeln finden wir 15 Minuten nach der Darstellung Teilchengewichte von etwa $5 \cdot 10^{-15}$ g, die nach 120 Minuten erst auf etwa $10 \cdot 10^{-15}$ g angewachsen sind. Bei den verdünntesten Aerosolen erniedrigen sich diese Werte auf etwa die Hälfte. Alle drei Kurven zeigen wieder von der Anfangskonzentration von ~ 25 mg/m³ ab einen geradlinigen Verlauf und das Teilchengewicht steigt mit zunehmender Konzentration nur noch wenig an. Bei kleineren Konzentrationen gehen die Teilchengewichte rasch gegen Null. Diese kleinen Teilchen haben nun wiederum einen erhöhten Dampfdruck, die Systeme, denen sie angehören, verlieren also durch Verdampfen relativ mehr Substanz, die sich an den Wänden niederschlägt; sie sind also auch relativ weniger haltbar als die konzentrierteren Aerosole, eine Tatsache, die sich in dem Knick der Konzentrationskurven (Fig. 1) ausdrückt.

Man ist natürlich versucht, auch einen Grund für die bei den Quecksilbernebeln gefundenen recht kleinen Teilchengewichte zu suchen. So könnte man annehmen, daß die Zusammenstöße zwischen den einzelnen Teilchen wegen der Elastizität der Quecksilbertröpfchen vergleichsweise seltener als bei anderen Nebeln zur bleibenden Vereinigung führen. Außerdem folgt aus theoretischen Überlegungen Whytlaw-Grays, daß die Aggregationsgeschwindigkeit um so kleiner ist, je weitgehender isodispers ein Aerosol ist. Gleichgültig, welchen Grund man als stichhaltig annimmt, die gute Elastizität der Quecksilbertröpfchen oder die hohe Isodispersität der Nebel, Tatsache ist, daß die Nebel relativ langsam koagulieren. Betrachten wir zu diesem Zweck einmal die Koagulationskonstanten[9]) verschiedener Nebel gleicher Anfangskonzentration. Whytlaw-Gray[10]) gibt als typischen Wert für Ammonchlorid-Aerosole (Anfangskonzentration 15 mg/m³) eine Koagulationskonstante von $7 \cdot 10^{-10}$ cm³ sec^{-1} an. Den gleichen Wert für die Koagulationskonstante findet er bei etwa gleich konzentrierten Eisenoxyd-Aerosolen[11]), erhalten durch Belichten von Eisenpentakarbonyldampf, während er für Stearin-

[7]) A. Winkel und G. Jander, ebenda, S. 46.

[8]) R. Whytlaw-Gray und H. S. Patterson, „Smoke: A Study of Aerial Disperse Systems" (London 1932), 170.

[9]) Die Koagulationskonstante K ist definiert durch die aus der Smoluchowskischen Koagulationstheorie abgeleitete Gleichung $1/n - 1/n_0 = K \cdot t$, wobei n die Teilchenzahl zur Zeit t, n_0 die Teilchenzahl zur Zeit $t = 0$ bedeuten. Bei großen Anfangsteilchenzahlen ist $1/n_0 \sim 0$, d. h. also $1/n = K \cdot t$. Die Koagulationskonstante K ist demnach die Steigung derjenigen Geraden, die man erhält, wenn man die reziproke Teilchenzahl in der Raumeinheit gegen die Alterungszeit t aufträgt.

[10]) R. Whytlaw-Gray und H. S. Patterson, Smoke, S. 44.

[11]) W. Cawood und R. Whytlaw-Gray, Trans. Faraday Soc. **1936**, 1060; siehe auch K. E. Stumpf, Kolloid-Z. **86**, 339 (1939).

säurenebel gleicher Konzentration einen Wert von $5{,}5 \cdot 10^{-10}$ cm³ sec^{-1} angibt[12]). Bei unseren Quecksilbernebeln ergibt sich für eine Konzentration von 15 mg/m³ ein Wert von $1{,}8 \cdot 10^{-10}$ cm³ sec^{-1}. Unsere Quecksilbernebel aggregieren also bedeutend langsamer als die anderen angeführten Aerosole.

Die Änderung des Einzelteilchengewichts mit der Zeit zeigt für jeden Nebel, wie sich ebenfalls aus Fig. 2 ablesen läßt, einen Verlauf, wie er typisch ist für Aerosole, die von Anfang an isodispers sind[13]). Zunächst steigt das Teilchengewicht stark an, um sich dann im Laufe der Zeit nur noch wenig zu ändern.

Wertet man die Meßergebnisse, gewonnen an den von Harms und Jander[14]) dargestellten

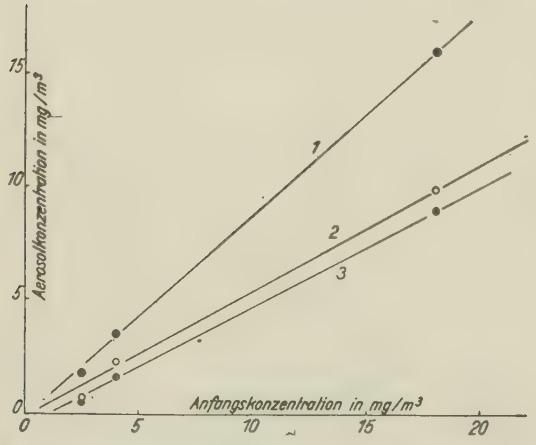


Fig. 3. Quecksilbernebel, dargestellt durch Belichten von Quecksilberdimethyl mit der normalen Quecksilberdampflampe. Abhängigkeit der Aerosolkonzentration von der Anfangskonzentration nach 10 (Kurve 1), 60 (Kurve 2) und 120 (Kurve 3) Minuten Lebensdauer des Aerosols.

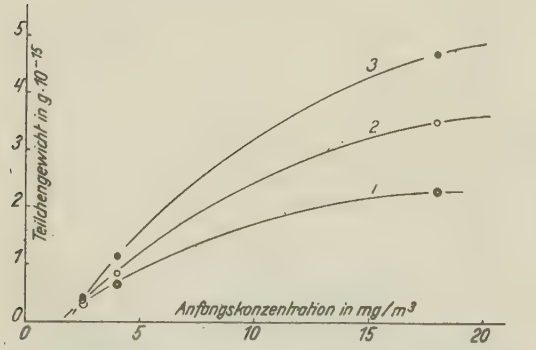


Fig. 4. Quecksilbernebel, dargestellt durch Belichten von Quecksilberdimethyl mit der normalen Quecksilberdampflampe. Abhängigkeit des Teilchengewichts von der Anfangskonzentration nach 10 (Kurve 1), 60 (Kurve 2) und 120 (Kurve 3) Minuten Lebensdauer des Aerosols.

[12]) R. Whytlaw-Gray und H. S. Patterson, Smoke, S. 46.

[13]) A. Winkel und G. Jander, Schwebstoffe in Gasen (Stuttgart 1934), S. 37.

[14]) J. Harms und G. Jander, Kolloid-Z. **77**, 267 (1936).

Quecksilbernebeln, bei denen bekanntlich zum Belichten des Quecksilberdimethyldampfes eine normale Quecksilberdampflampe der Firma Heraeus benutzt wurde, in gleicher Weise aus, wie wir es soeben getan haben, so erhält man die Darstellungen, die in den Fig. 3 und 4 wiedergegeben sind. Für die Abhängigkeit der Aerosolkonzentration im Raum von der Anfangskonzentration (Fig. 3) ergibt sich etwa das gleiche Bild wie bei unseren Nebeln. Auch bei diesen aerokolloiden Systemen fällt die Aerosolkonzentration bei der Alterung zunächst sehr steil, später dann flacher ab. Betrachtet man aber den Zusammenhang zwischen Teilchengewicht und Anfangskonzentration (Fig. 4), so fällt auf, daß alle drei wiedergegebenen Kurven während ihres gesamten Verlaufs etwa den gleichen Abstand voneinander behalten. Das bedeutet, nun für jeden Nebel einzeln betrachtet, daß das Teilchengewicht während der gesamten Beobachtungsdauer gleichmäßig mit der Zeit ansteigt. Vielleicht ist dies durch die außerordentliche Kleinheit der Teilchen insofern bedingt, als sie nämlich trotz der Aggregation noch nach 120 Minuten so klein geblieben sind, daß ihre hohe Beweglichkeit eine weitere Koagulation möglich macht. Die Teilchengewichte sind ja nach 120 Minuten bei diesen Nebeln noch bedeutend kleiner als bei solchen Nebeln entsprechender Anfangskonzentration, die mit der Niederdrucklampe hergestellt wurden. Besonders charakteristisch für die mit der normalen Quecksilberdampflampe hergestellten Nebel sind die außergewöhnlich kleinen Koagulationskonstanten, die noch kleiner sind als die an sich schon recht niedrigen Konstanten unserer Nebel. So errechnet sich für einen Nebel, der nach dem Arbeitsverfahren von Harms und Jander[15]) dargestellt worden war, bei einer Anfangskonzentration von 8 mg/m³ eine Koagulationskonstante von $0{,}78 \cdot 10^{-10}$ cm³ sec^{-1}, während sich bei der Herstellung der Quecksilber-Aerosole durch Bestrahlung des Quecksilberdiäthyldampfes mit der Niederdrucklampe bei gleicher Anfangskonzentration ein fünfmal größerer Wert der Koagulationskonstanten, nämlich $3{,}5 \cdot 10^{-10}$ cm³ sec^{-1}, ergibt. Es ist also anscheinend doch so, daß die ungekühlte Quecksilberdampflampe durch die Einwirkung der Wärme und des bei der Ausstrahlung entstehenden Ozons auf die Quecksilberteilchen die Eigenschaften der Nebel verändert, sicherlich wohl durch die Bildung eines feinen Oxydfilms auf der Oberfläche der Teilchen. Dieses Oxydhäutchen ist aber offenbar zu dünn, um die teilweise erfolgende Verdampfung der anfangs entstehenden kleinsten Teilchen zu verhindern; sie ver-

[15]) J. Harms und G. Jander, Kolloid-Z. **77**, 267 (1936).

ändert jedoch die elastischen Eigenschaften der Tröpfchen noch insofern, als Zusammenstöße zwischen den Teilchen seltener als bei unseren Nebeln zur Vereinigung führen, eine Tatsache, die sich in der niedrigeren Koagulationskonstante ausdrückt.

b) Bleioxyd-Aerosole. Die an den von uns durch Belichten von Bleitetramethyldampf mit der Niederdrucklampe dargestellten Bleioxydrauchen gemachten Beobachtungen in bezug auf Teilchenzahl, Raumkonzentration und Teilchengewicht sind in der Tabelle II zusammengefaßt.

Tabelle II.

Bleioxydrauche, dargestellt durch Belichten von Bleitetramethyl mit der Niederdrucklampe.

Versuch Nr.	Belichtungszeit in Minuten	Alter in Minuten	Konzentration in mg/m³	Teilchenzahl · 10^{12} pro m³	Mittleres Teilchengewicht in g · 10^{-15}
1	4	0	116	—	—
		15	115	7,9	14
		60	111	3,0	37
		120	98	1,7	60
2	3	0	101	—	—
		15	101	7,5	12
		60	96	2,6	36
		120	87	1,3	60
3	2	0	65	—	—
		15	64	6,8	8
		60	58	2,2	26
		120	51	1,2	46
4	1,5	0	35	—	—
		15	33	4,1	7,5
		60	29	1,4	19
		120	23	0,8	28

Zunächst ersieht man aus der Tabelle II, daß die Teilchenzahlen, verglichen mit denen unserer Quecksilbernebel entsprechender Konzentration, bedeutend geringer sind. Das ist überraschend, da ja der Dampfdruck des Bleioxyds bei Zimmertemperatur verschwindend gering ist, so daß eine besonders hohe Dispersität erwartet werden durfte. Die Aggregation verläuft auch bei diesen Systemen recht langsam; zahlenmäßig ergaben sich für die Koagulationskonstanten etwa gleiche Werte wie bei unseren Quecksilbernebeln vergleichbarer Anfangskonzentrationen.

Zur besseren Übersicht sind wieder die in der Tabelle II niedergelegten Untersuchungsergebnisse in den beiden folgenden Fig. 5 und 6 graphisch dargestellt. Betrachten wir zunächst Fig. 5, die die Abhängigkeit der Aerosolkonzentration verschieden alter Bleioxydrauche von der Anfangskonzentration wiedergibt. Zunächst ist bemerkenswert, daß bei allen untersuchten Stäuben die Aerosolkonzentration nach einem Lebensalter von 15 und 60 Minuten (Kurven 1 und 2) sich nur recht wenig von der Anfangskonzentration unterscheidet. Die Haltbarkeit dieser Systeme ist also sehr gut, insbesondere wenn man weiter in Betracht zieht, daß die konzentrierteren Bleioxydstäube im Verlauf von 105 Minuten Alterung nur eine Substanzabnahme von etwa 15 Proz. aufweisen (Kurve 3). Die

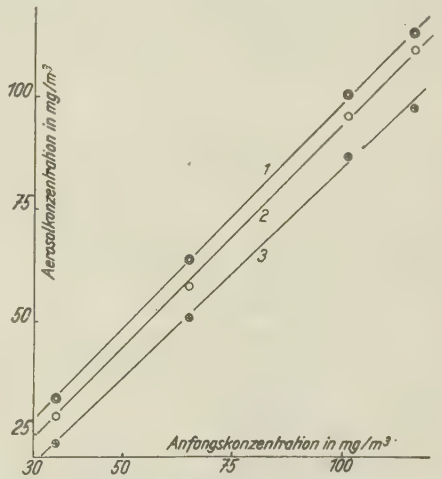


Fig. 5. Bleioxydrauche, dargestellt durch Belichten von Bleitetramethyl mit der Niederdrucklampe. Abhängigkeit der Aerosolkonzentration von der Anfangskonzentration nach 15 (Kurve 1), 60 (Kurve 2) und 120 (Kurve 3) Minuten Lebensdauer des Aerosols.

absolute Abnahme der Konzentration ist unabhängig von der Anfangskonzentration, relativ sind jedoch die konzentriertesten Systeme am haltbarsten. Offenbar bilden sich bei der Koagulation der Bleioxydrauche sperrige Aggregate, die nur langsam sedimentieren, während die Teilchen der Quecksilbernebel beim Aggregieren zusammenfließen und kompakte Aggregate bilden, die

dann wegen ihres hohen spezifischen Gewichts verhältnismäßig schnell zu Boden fallen können. Für jeden Rauch einzeln betrachtet, ergibt sich ein Konzentrationsverlauf mit der Zeit, wie er für von Anfang an gleichteilige aerokolloide Systeme charakteristisch ist[16]); die Aerosolkonzentration bleibt bei der Alterung der Stäube zunächst praktisch konstant, um erst später langsam und gleichmäßig abzusinken.

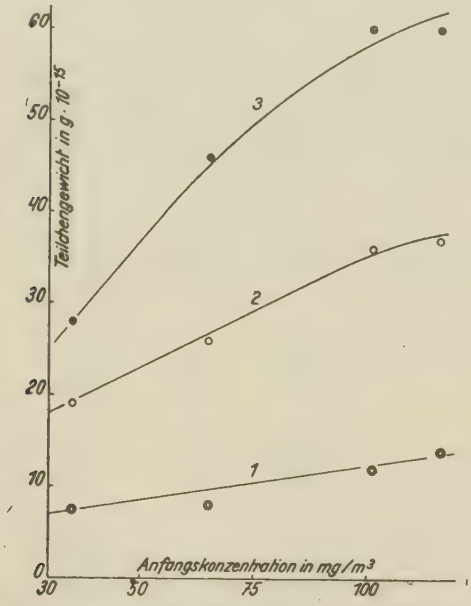


Fig. 5. Bleioxydrauche, dargestellt durch Belichten von Bleitetramethyl mit der Niederdrucklampe. Abhängigkeit des mittleren Teilchengewichts von der Anfangskonzentration nach 15 (Kurve 1), 60 (Kurve 2) und 120 (Kurve 3) Minuten Lebensdauer des Aerosols.

Betrachten wir nun die in Fig. 6 gegebene Übersicht über die mittleren Einzelteilchengewichte der Bleioxyd-Aerosole. Die Teilchengewichte der 15 Minuten alten Stäube sind recht klein, etwa $9 \cdot 10^{-13}$ g, und zwar praktisch unabhängig von der Anfangskonzentration (Kurve 1). Mit zunehmendem Alter jedoch aggregieren die Rauche zu mit steigender Anfangskonzentration immer schwereren Aggregaten, und auch nach einer Lebensdauer von 120 Minuten ist das Anwachsen der Teilchengröße bei allen Rauchen noch nicht beendet, obwohl zu dieser Zeit, verglichen mit den Quecksilbernebeln, recht hohe Teilchengewichte erreicht sind.

5. Schluß.

Zum Schluß seien die von uns beobachteten Einzelteilchengewichte der Quecksilber- und Bleioxyd-Aerosole an Hand der Tabelle III den Teilchengewichten anderweitig dargestellter aerokolloider Systeme vergleichend gegenübergestellt. Durchweg sind nur 60 Minuten alte Aerosole zur Betrachtung herangezogen, und zwar jeweils bei den niedrigsten und höchsten mitgeteilten Anfangskonzentrationen. Es zeigt sich zunächst, daß die von Harms und Jander[17]) dargestellten

Tabelle III. Übersicht über die Teilchengröße einiger 60 Minuten alter Aerosole.

Aerokolloid	Darstellungsverfahren	Anfangskonzentration in mg/m³	Teilchengewicht in g · 10^{-15}	Untersucht von
Quecksilber	Belichten von Quecksilberdimethyl mit der normalen Quecksilberlampe	2,5 18	0,42 3,5	Harms und Jander[1])
Quecksilber	Belichten von Quecksilberdiäthyl mit der Niederdrucklampe	6,2 105	4,1 9,1	Diese Arbeit
Kaliumjodid	Versprühen von Lösungen in Methanol	6 100	6 42	Jander und Wygasch[2])
Eisenoxyd	Belichten von Eisenpentakarbonyl	7 100	6,5 40	Jander und Winkel[3])
Bleioxyd	Belichten von Bleitetramethyl	35 116	19 37	Diese Arbeit
Dimethylaminoazobenzol	Sieden im Stickstoffstrom	10 100	15 65	Beischer und Winkel[4])
Arsenik	Verdampfen im Luftstrom	73 520	96 122	Winkel und Jander[5])

[1]) J. Harms und G. Jander, Kolloid-Z. **77**, 267 (1936).
[2]) G. Jander und E. Wygasch, Kolloid.Z. **85**, 1 (1938).
[3]) G. Jander und A. Winkel, Kolloid-Z. **63**, 5 (1933).
[4]) D. Beischer und A. Winkel, Z. physik. Chem., Abt. A **176**, 1 (1936).
[5]) A. Winkel und G. Jander, Kolloid-Z. **65**, 290 (1933).

[16]) A. Winkel und G. Jander, Schwebstoffe in Gasen (Stuttgart 1934), S. 48.
[17]) J. Harms und G. Jander, Kolloid-Z. **77**, 267 (1936).

Quecksilbernebel absolut weitaus am feinteiligsten sind. Aber auch die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Quecksilber-Aerosole sind noch als sehr hochdispers zu bezeichnen. Zwar weisen diese Nebel in verdünntem Zustand nur Teilchengewichte von etwa derselben Größenordnung auf, wie sie bei gleichkonzentrierten Kaliumjodid- und Eisenoxyd-Aerosolen beobachtet werden; bei höheren Konzentrationen sind sie jedoch diesen Systemen wie auch den von uns untersuchten Bleioxydrauchen in bezug auf das mittlere Einzelteilchengewicht insofern weitaus überlegen, als diese zum Vergleich herangezogenen aerokolloiden Systeme dann etwa viermal so schwere Teilchen aufweisen. Besonders hohe Teilchengewichte, auch schon bei kleinen Konzentrationen, zeigen die in der Tabelle III an vorletzter Stelle gebrachten Farbstoff-Aerosole von Beischer und Winkel, sowie besonders die an letzter Stelle stehenden Arsenikrauche.

Zusammenfassung.

Nachdem von Harms und Jander[18]) bereits früher Quecksilbernebel durch Belichten von Quecksilberdimethyldampf hergestellt worden waren, die sich durch außergewöhnlich kleine Teilchengewichte auszeichnen, wurde es in der vorliegenden Arbeit nochmals unternommen, Quecksilbernebel nach einem modifizierten Verfahren darzustellen. Die von Harms und Jander zur Belichtung des Quecksilberalkyldampfes benutzte normale Quecksilberdampflampe wurde ersetzt durch eine wassergekühlte Niederdruckquecksilberlampe. Dadurch sollte eine oberflächliche Oxydation der Nebelteilchen vermieden werden. Weiterhin wurde zur Vermeidung einer möglichen thermischen Zersetzung des Quecksilberalkyls dieses in Petroläther gelöst in den Versuchsraum gesprüht. Analog wurden durch Belichten von Bleitetramethyldampf Bleioxydrauche dargestellt. Die dargestellten Aerosole wurden charakterisiert durch Teilchenzahl, Konzentration und Teilchengewicht in Abhängigkeit vom Alter. Die nach dem modifizierten Verfahren hergestellten Quecksilbernebel zeigen qualitativ dasselbe Verhalten wie die von Harms und Jander beschriebenen Systeme. Quantitativ unterscheiden sie sich jedoch besonders durch die etwas raschere Koagulation sowie durch die dadurch bedingten etwas höheren Teilchengewichte, die aber vor allem bei höheren Konzentrationen noch wesentlich unter denen anderer Aerokolloide vergleichbarer Anfangskonzentration liegen. Das wesentliche Charakteristikum der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Bleioxydrauche liegt in ihrer hervorragenden Haltbarkeit. Nach etwa 100 Minuten Alterung haben die konzentrierteren Bleioxydrauche erst etwa 15 Proz. an Substanz durch Sedimentation verloren.

[18]) J. Harms und G. Jander, Kolloid-Z. **77**, 267 (1936).

Aus dem Institut für Kunstfaserforschung an der Technischen Hochschule München und der Keramischen Versuchsanstalt von Villeroy und Boch, Dresden.

Austauschreaktionen an Na-Bentoniten mit großvolumigen organischen Kolloidionen.

Von H. Erbring (München) und H. Lehmann (Dresden).

(Eingegangen am 10. Mai 1944)

1. Bentonit ist die Bezeichnung für ein Sedimentgestein, das im wesentlichen aus dem hochquellfähigen Tonmineral Montmorillonit besteht. Die Quellfähigkeit ist in erster Linie auf den kristallographisch-strukturellen Aufbau, sowie auf die an den Grenzflächen austauschfähig gebundenen Kationen zurückzuführen. Als besondere Ursache für das Wasserbindungsvermögen tritt bei den Montmorillonittonen die Möglichkeit des Eintritts von Wassermolekülen in die ziehharmonikaartig ausweitbaren Urschichten des Kristalls hinzu[1]). Am offensichtlichsten geht der Grad der Wasseraufnahme in Abhängigkeit von an der Grenzfläche der Montmorillonittone chemisch gebundenen Kationen durch einen Vergleich der Werte für Na- und Ca-Bentonit hervor. So besitzt z. B. Na-Bentonit ein Wasseraufnahmevermögen im Enslin-Gerät von 600—800 Proz., Ca-Bentonit hingegen nur ein solches von 250—350 Proz. Durch Austausch beider Kationen ist es möglich, den einen in den anderen zu überführen. Ein solcher Kationenaustausch, der bei Bentoniten, wie hervorgehoben, besonders ausgeprägt ist, ist verschiedentlich Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen[2]). Die Summe der austauschfähigen basenbildenden Ionen, die in Milliäquivalent pro 100 g trockenen Ton angegeben werden, wird vereinbarungsgemäß als S-Wert bezeichnet. Dieser beträgt bei den Kaoliniten etwa 3—15, bei den Bentoniten 80—100.

2. Im Rahmen anderweitiger Forschungen

[1]) U. Hofmann und Mitarbeiter, Angew. Chem. **47**, 539 (1934).

[2]) K. Endell, H. Fendius und U. Hofmann, Ber. Dtsch. keram. Ges. **15**, 595 (1934).

auf papiertechnologischem Gebiet entstand die Frage, ob es möglich ist, auch großvolumige organische Kationen an Bentoniten zu binden und welche Eigenschaften diese Produkte zeigen. Es wurde daher ein Austausch der Natriumionen gegen verschiedene großvolumige organische Kationen studiert. Um festzulegen, ob es sich um einen wirklichen Austauschvorgang und nicht um eine einfache Grenzflächenadsorption handelt, wurde der Na-Bentonit gleichzeitig auch mit anionaktiven Kolloidelektrolyten behandelt, d. h. also mit Stoffen, bei denen das großvolumige organische Ion als Anion vorlag. Da im letzteren Falle das organische Anion in bezug auf den Ionenaustausch sich inaktiv verhält, würde der Bindungsmechanismus im Sinne des zuvor genannten Vorgangs eine wesentliche Stütze erfahren.

3. Da es schwierig ist, durch direkte analytische Bestimmungen die Konzentrationsänderungen der verwandten Kolloidelektrolyte zu ermitteln, wurde ein indirekter Weg gewählt. Dieser bestand darin, daß die Oberflächenspannungen der Bentonitsuspensionen gemessen wurden. Aus dem Verlauf der σ-, c-Kurve konnte durch Interpolierung und Zugrundelegung der Bezugskurve der σ-, c-Funktion der reinen Kolloidelektrolyte rückgeschlossen werden auf die vom Bentonit gebundenen Ionenanteile. Dieses Verfahren ist durchaus erlaubt und gestattet in kürzester Zeit, den Austauschvorgang über die gesamte Konzentrationsbreite experimentell zu erfassen. Es hat sich für die hier betrachteten Beispiele als gut reproduzierbar erwiesen.

Die zur Anwendung gelangten Kolloidelektrolyte waren Stoffe mit aktiven Fettkettenionen, die im Molekül entweder als Kationen oder als Anionen vorlagen. Im einzelnen wurden benutzt Laurylpyridiniumchlorid, ein Methosulfat eines quaternären Amins, bei dem der Fettkettenrest am Stickstoff sitzt, laurylschwefelsaures Natrium sowie oleylschwefelsaures Natrium. Die beiden ersteren sind kationaktiv, die zwei letzteren anionaktiv.

Von jedem der genannten Produkte wurden zunächst die σ-, c-Kurven für sich aufgenommen, die, wie erwähnt, als Bezugskurven für die Konzentrationsermittlung in den Bentonitsuspensionen dienten. Sodann wurden Suspensionen von 0,3, 0,6 und 1 g Bentonit pro 100 ccm in Anwesenheit der genannten Kolloidelektrolyte verschiedener Konzentration jeweils 30 Minuten gerührt, abzentrifugiert und in der über dem Sediment stehenden Flüssigkeit gleichfalls die Oberflächenspannungen ermittelt. Zur Verwendung gelangten ein natürlicher Na-Bentonit (USA.). Während es sich beim Laurylpyridiniumchlorid, dem laurylschwefelsauren- und oleylschwefelsauren Natrium um reine Produkte handelte[3]), war das verwandte Methosulfat ein Handelsprodukt (Sapamin KW). Dieses letztere Produkt enthält zwar noch verschiedene Beimengungen, bzw. Verunreinigungen, doch konnte es trotzdem als weiterer Vertreter eines kationaktiven Stoffes mit herangezogen werden, da das erhaltene Bild sich als durchaus eindeutig erwies.

Die Ergebnisse sollen an Hand der einzelnen Kurvenbilder dargestellt werden. Auf eine Wiedergabe der dazugehörigen Tabellen sei aus Raumgründen verzichtet.

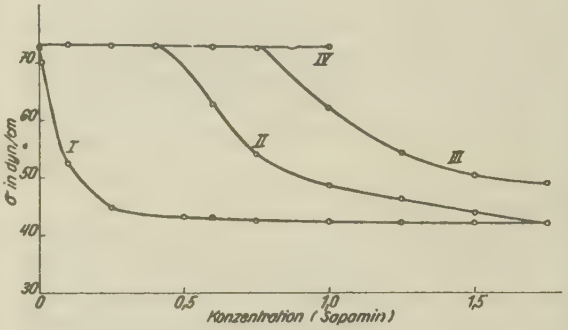


Fig. 1

4. Fig. 1 zeigt als erstes die Konzentrationsverhältnisse bei Verwendung des kationaktiven Sapamin. Kurve I stellt den σ-, c-Verlauf des Methosulfats der Sapaminbase für sich allein dar, Kurve II, III und IV denjenigen bei gleichzeitiger Anwesenheit von 0,3, 0,6 und 1 g Na-Bentonit/100 ccm. Man beobachtet, wie zunächst der σ-Wert des reinen Wassers erhalten bleibt, was bedeutet, daß für diesen Konzentrationsbereich die gesamten Kolloidkationen aus der Lösung verschwunden sind. Von einer bestimmten Konzentration ab stellt sich sodann das Gleichgewicht zwischen gebundenen und freien Kolloidkationen ein. Bei Verwendung von 1 g Bentonit pro 100 ccm wird der Wasserwert bis zur höchsten von uns noch gewählten Konzentration angetroffen. Das Kurvenbild Fig. 1 besagt also, daß das Kolloidkation der Sapaminbase an den aktiven Stellen des Bentonits weitgehend fixiert wird, und zwar irreversibel. Abtrennung des mit dem Kolloidkation beladenen Bentonits und Suspendierung in steigenden Mengen Wasser ergab stets den σ-Wert des Wassers.

Bei Verwendung eines anionaktiven Kolloidelektrolyten ändert sich das Bild prinzipiell. Wir haben zum Vergleich oleylschwefelsaures Natrium herangezogen (Fig. 2). Kurve I entspricht

[3]) Die Verfasser danken der Fa. Böhme-Fettchemie GmbH., Chemnitz, für Überlassung dieser Präparate.

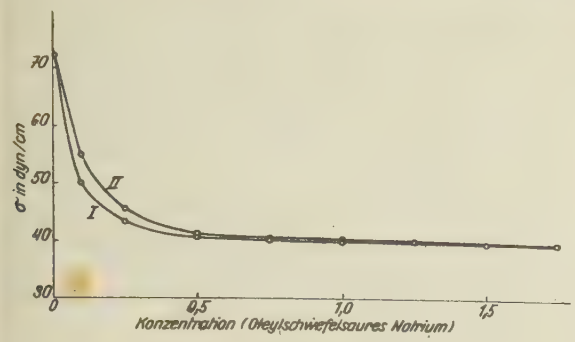


Fig. 2

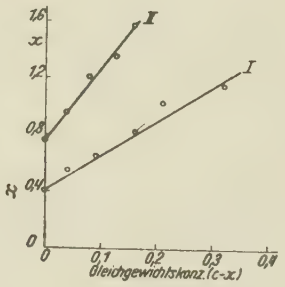


Fig. 3

hier gleichfalls dem reinen Produkt, Kurve II dem in Gegenwart von 0,3 g Bentonit. Es fällt auf, daß der Verlauf beider Kurven nur wenig voneinander verschieden ist. Wie zu erwarten, findet auch bei kleinsten Konzentrationen an oleylschwefelsaurem Salz keineswegs wie zuvor ein völliges Verschwinden des Kolloidanions statt. Es ist dies deshalb nicht zu erwarten, weil ein Ionenaustausch hier nicht möglich ist, da Na-Ion gebunden gegen Na-Ion in Lösung steht. Die Gleichgewichtskurve oleylschwefelsaures Na/Bentonit verläuft daher nur wenig oberhalb der des reinen Kolloidelektrolyten. Die Differenz beider Kurven entspricht einer in geringem Maße stattfindenden Adsorption am Bentonit. Trennt man den Bentonit von der überstehenden Flüssigkeit ab und suspendiert wiederum in Wasser, so stellt sich ein neues Gleichgewicht ein. Der Vorgang verläuft in diesem Fall reversibel.

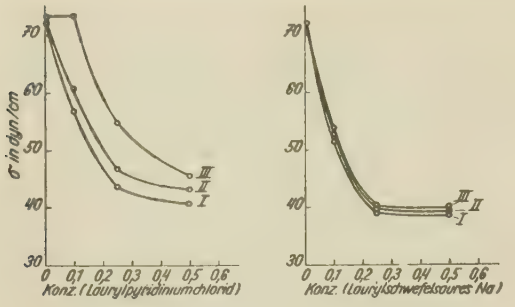
Das unterschiedliche Verhalten legt den Gedanken nahe, daß es sich in beiden Fällen um einen verschiedenartigen Bindungsmechanismus handeln muß. Während wir im letzteren Falle vorwiegend eine einfache Grenzflächenadsorption, etwa bevorzugt an den Kanten der Blättchen, anzunehmen haben, die durch verschiedenartige Adsorptionskräfte hervorgerufen sein kann, werden wir im erstgenannten Fall an einen Austausch des Natriums gegen das großvolumige Kolloidkation zu denken haben. Ein solcher Austausch wird neben anderen auch wahrscheinlich gemacht durch Aufstellung der x-, c—x-Funktion. Diese Funktion zeigt nicht den bei typischen Adsorptionsisothermen bekannten gegen die Abszissenachse gekrümmten Verlauf, sondern für den vorliegenden Fall Gerade (Fig. 3). Der Ausgangspunkt der Geraden entspricht annähernd den Ordinatenabschnitten 1:2 gemäß der Verwendung von 0,3 und 0,6 g Na-Bentonit. Die Annahme, daß die festgestellte Geradlinigkeit sich etwa auf den Anfangsteil der Isotherme beziehen könnte, ist nicht begründet, da sie den gesamten Konzentrationsbereich darstellt (siehe insbesondere Kurve II). Die Fig. 3 bezieht sich auf die bei Verwendung des Sapaminproduktes angetroffenen Verhältnisse.

In dem vorliegenden Zusammenhang ist es von Interesse, auf die kürzliche Veröffentlichung von P. A. Thiessen[4]) hinzuweisen, der die Adsorption kolloider Goldteilchen an Kolloid-Kaolinen elektronenmikroskopisch untersuchte. Wurde der Kaolin mit kationaktiven Netzmitteln, beispielsweise Lauryltrimethylammoniumchlorid, behandelt, so konnte das an sich nicht mögliche Haften negativ geladener Partikeln an gleichfalls negativ geladenen Bereichen des Substrats erzwungen werden. Bei Verwendung anionaktiver Stoffe läßt sich dies nicht erwirken. Es kann dies, wie von Thiessen hervorgehoben wird, in der Weise gedeutet werden, daß im ersteren Falle eine mehr oder weniger dichte Schicht von Kationen an den Blättchenebenen unter Umladung der ursprünglich elektronegativen Fläche entsteht, auf der sodann die Goldteilchen haften. Unsere Ergebnisse der adsorptiven Bindungen kation- und anionaktiver Netzstoffe an Bentoniten stehen mit diesen Befunden in völliger Übereinstimmung. Eine solche weitgehende Grenzflächenbeladung mit den von uns verwandten großvolumigen organischen Kationen geht auch aus den damit verbundenen extremen Änderungen der Wasseraufnahmewerte hervor, die wir am nächsten Beispiel mit zeigen.

5. Zur Erhärtung des unterschiedlichen Befundes wurden zwei weitere Stoffe untersucht. Um einen völlig vergleichbaren Fall zu betrachten, wurde ein Netzmittel gewählt, bei dem der gleiche Fettkettenrest, und zwar einmal im Kation, das andere Mal im Anion vorlag. Wir wählten zu diesem Zweck Laurylpyridiniumchlorid und laurylschwefelsaures Natrium. Beides waren gereinigte Produkte.

Die Ergebnisse entsprechen durchaus den Befunden der vorangehend mitgeteilten Beispiele (Fig. 4). Beim kationaktiven Laurylpyridiniumchlorid erhalten wir deutliche Konzentra-

[4]) P. A. Thiessen, Z. Elektrochem. 48, 675 (1942).



I Laurylpyridiniumchlorid + 100 ccm H_2O
II Laurylpyridiniumchlorid + 0,3 g Na-Bentonit
III Laurylpyridiniumchlorid + 0,6 g Na-Bentonit

I Laurylschwefelsaures Na + 100 ccm H_2O
II Laurylschwefelsaures Na + 0,3 g Na-Bentonit
III Laurylschwefelsaures Na + 0,6 g Na-Bentonit

Fig. 4

tionsänderungen in Anwesenheit des Bentonits, bei Vorlegen von 0,6 g pro 100 ccm zunächst wiederum eine quantitative Entfernung des Laurylpyridiniumions (III). Beim anionaktiven laurylschwefelsauren Natrium erhalten wir praktische Übereinstimmung der Kurven bzw. nur schwache Adsorption ähnlich der beim oleylschwefelsauren Salz. Der Grad der Adsorption ist mit kleinerer C-Zahl der Fettkette geringer, ist also beim laurylschwefelsauren Na etwas schwächer als beim oleylschwefelsauren Na. Auf eine Aufstellung der c—x-, x-Funktion für den kationaktiven Elektrolyten sei hier wegen der zu geringen Zahl der Meßpunkte verzichtet[5]). Wohl aber geht die unterschiedliche Art der Bindung bei beiden Beispielen aus den Wasseraufnahmewerten der mit den Lösungen behandelten Bentonitprodukte hervor. Wir ermittelten diese im Enslin-Gerät und fanden hierbei für den Ausgangs-Na-Bentonit 700 Proz., für den mit laurylschwefelsaurem Na behandelten 790 Proz. und für den mit Laurylpyridiniumchlorid behandelten 65 Proz. Diese starke Hydrophobierung des mit Laurylpyridiniumionen beladenen Bentonits, aus der ihre gegenüber Verdünnung irreversible Bindung gleichfalls eindeutig hervorgeht, beruht auf der Besetzung der Ebenen der Bentonitplättchen mit den großvolumigen Kationen an Stelle der zuvor vorhandenen Natriumionen. Die schwach erhöhte Wasseraufnahme des mit laurylschwefelsaurem Na behandelten Na-Bentonits ist die Folge einer verbesserten Benetzbarkeit der einzelnen Partikeln.

6. Unser oben mitgeteilter Befund eines Austauschs des Natriums im Bentonitgitter durch großvolumige organische Kationen erhält eine weitere experimentelle Stütze durch Röntgenaufnahmen, die wir an den verschiedenen Präparaten vornahmen. Die mit Laurylpyridiniumchlorid sowie mit laurylschwefelsaurem Na behandelten Na-Bentonite wurden abgetrennt, vorgetrocknet, in Markröhrchen bei 100° weiterhin sorgfältigst getrocknet und die Markröhrchen sodann abgeschmolzen, so daß die Präparate in gleichmäßig getrocknetem Zustand zur Röntgenaufnahme kamen. Zum Vergleich wurde auch der unbehandelte Na-Bentonit untersucht. Die gefundenen Schichtabstände waren die folgenden:

Na-Bentonit	9,8 Å
Na-Bentonit + laurylschwefelsaures Na	10 Å
Na-Bentonit + Laurylpyridiniumchlorid	20 Å

Die Aufweitung des Schichtabstandes auf das Doppelte bei dem mit dem kationaktiven Produkt behandelten Bentonit muß darauf zurückgeführt werden, daß die Laurylpyridiniumionen die Na-Ionen des Bentonits ersetzt haben und zum Teil zwischen den Silikatschichten gebunden sind. Dadurch bewirken sie infolge ihres großen Volumens die Aufweitung des Gitters. Der mit dem anionaktiven Produkt behandelte Bentonit zeigt diese Gitteraufweitung nicht. Die Röntgenbefunde stehen somit in Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen der Grenzflächenmessungen der Suspensionen[6]).

Nach Abschluß unserer Untersuchungen wurde uns eine Veröffentlichung von J. E. Gieseking[7]) zugängig, der den Mechanismus des Kationenaustausches an Montmorillonittonen mit hochsubstituierten Ammoniumionen gleichfalls mit Hilfe von Röntgenaufnahmen untersuchte. Auch er war zu ähnlichen Ergebnissen gelangt, wie wir sie voranstehend dargelegt haben.

Zusammenfassung.

1. Na-Bentonit wird mit kation- und anionaktiven Kolloidelektrolyten veränderlicher Konzentration behandelt.

2. Die Adsorption anionaktiver Stoffe ist gering und zu vernachlässigen. Kationaktive Stoffe werden in besonderem Maße unter Austausch der Natriumionen gegen die großvolumigen organischen Kationen gebunden.

3. Laurylpyridinium-Bentonit zeigt eine Wasseraufnahme von nur noch 65 Proz. als Folge der Beladung der Flächen der Bentonitplättchen

[5]) Eine größere Zahl von Versuchsreihen konnte nicht durchgeführt werden, da von den gereinigten Produkten nur beschränkte Mengen zur Verfügung standen.

[6]) Die Röntgenaufnahmen wurden im Institut für Anorganische und analytische Chemie der Technischen Hochschule in Wien durchgeführt. Die Verfasser danken auch an dieser Stelle Herrn Prof. U. Hofmann für seine freundliche Unterstützung und für die Durchführung der Aufnahmen.

[7]) J. E. Gieseking, Soil Sci. **47**, 1 (1938).

mit Laurylpyridiniumionen, gegenüber 700 Proz. des unbehandelten Bentonits.

4. Röntgenaufnahmen, die durchgeführt wurden einmal an mit Laurylpyridiniumchlorid, das andere Mal an mit laurylschwefelsaurem Natrium behandelten Na-Bentonit ergaben im ersteren Falle eine Aufweitung des Schichtabstandes auf das Doppelte als Folge des Austauschs der Ionen und der teilweisen Bindung der großvolumigen Kationen zwischen den Silikatschichten.

Aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Breslau (Direktor: Prof. Dr.-Ing. P. Böning).

Der Einfluß des Trocknungsgrades und der Temperatur auf die Rückspannung bei Isolierstoffen.

Von Heinz Agular (Berlin). (Eingegangen am 8. Mai 1944)

Einleitung.

Werden die Belegungen eines geladenen Kondensators mit festem Isolierstoff kurzzeitig verbunden und dann wieder isoliert, so zeigen sie bekanntlich nach einiger Zeit erneut eine Spannung, die sogenannte Rückspannung. Diese Erscheinung kann, ebenso wie die nichtlineare Spannungsverteilung, der Durchschlag, die Kapazitätsänderung und die dielektrischen Verluste, durch die Böningsche Ionenadsorptionstheorie[1]) zwanglos gedeutet werden. Unter dem Zwange des Feldes sammeln sich die Gleitionen an der Elektrode entgegengesetzten Vorzeichens, soweit sie nicht ausgeschieden werden. Wird der äußere Zwang, die Elektrodenspannung, aufgehoben, indem man die Elektroden kurzzeitig miteinander verbindet und dann isoliert, so kehren die Gleitionen unter dem inneren Zwang an ihre früheren Standorte zurück, wodurch die Elektroden wieder eine Spannung, die Rückspannung, annehmen.

Verschiedentlich wurden bereits Messungen der Rückspannung vorgenommen. Man begnügte sich aber damit, unter zufällig vorhandenen Versuchsbedingungen bei gerade zur Verfügung stehenden Stoffen das Auftreten der Rückspannung festzustellen, ohne deren Verlauf kritisch zu betrachten und ohne weitere Zusammenhänge zu erkennen.

Böning hat auf die Bedeutung der Rückspannung hingewiesen und abgeleitet, daß die Anfangstangente der Rückspannungskurve bei jedem beliebigen Rückspannungsverlauf ein Maß für die dielektrischen Verluste ist und daß sich aus dem Gesamtverlauf der Teilverlustfaktor infolge des Durchgangsleitwertes ermitteln läßt[2]).

Zur experimentellen Bestätigung dieser Ableitungen ist eine umfassende, systematische Untersuchung der Rückspannungserscheinung angebracht. Darüber hinaus wurde erwartet, daß sich weitere Zusammenhänge zwischen dem Rückspannungsverlauf und den anderen Eigenschaften der Isolierstoffe herausstellen.

Theoretische Erwägungen.

Den bisher vorliegenden Einzelmessungen konnte entnommen werden, daß der Rückspannungsverlauf von der Ladungszeit, der Kurzschlußzeit, der Materialdicke und der Wirkspannungshöhe abhängt. Nach der Gleitionentheorie muß jedoch die Rückspannung maßgeblich außerdem durch die innere Feuchtigkeit und die Temperatur beeinflußt werden.

Durch die Trocknung wird die Wanderung der Gleitionen durch Zusammenquetschen der Kanäle erschwert (ähnlich dem Vorgang bei der elektrolytischen Abscheidung von Kautschuk im Latexbad)[3]). Außerdem führt die Trocknung zur Verminderung der elektrolytischen Ionen, die für die Durchgangsleitfähigkeit verantwortlich sind. Der innere Leitwert und der Durchgangsleitwert sinken, die innere Zeitkonstante wird größer. Bei geringerem Feuchtigkeitsgehalt ist also eine Rückspannungskurve mit flacherem Anstieg, kleinerem Höchstwert und langsamerem Abfall zu erwarten.

Eine höhere Temperatur bedeutet einen lebhafteren Bewegungszustand der Moleküle. Der Stoff wird entfestigt und aufgelockert, Bindungen und Widerstände werden herabgesetzt. Die Adsorption ist geringer, die Gleitionen werden beweglicher. Es werden mehr Gleitionen über weitere Wege verschoben, die Rückspannung vergrößert sich. Auch die elektrolytischen Ionen werden beweglicher, die Durchgangsleitfähigkeit steigt. Bei höheren Temperaturen muß sich also ein Rückspannungsverlauf mit steilerem Anstieg

[1]) Ausführliches Schrifttum vgl. P. Böning: „Elektrische Isolierstoffe" (Braunschweig 1938). Vgl. auch P. Böning: „Zur Theorie der Isolierstoffe", Kolloid-Z. **92**, 136 (1940); „Raumladungen und Spannungsverteilung in Isolierstoffen", Kolloid-Z. **94**, 31 (1941); „Über die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Durchschlags fester Isolierstoffe", Kolloid-Z. **95**, 181 (1941).

[2]) P. Böning: „Bemerkenswerte Zusammenhänge zwischen den anomalen Strömen, dem Verlustfaktor, der scheinbaren Kapazität und der Rückspannung bei Isolierstoffen", Z. techn. Physik **19**, 241 (1938). Vgl. auch P. Böning: „Weitere Zusammenhänge zwischen den Anomalien der Isolierstoffe", Z. techn. Physik **21**, 250 (1940).

[3]) Vgl. Fußnote 1.

und Abfall zeigen. Der gesamte Vorgang wird in kürzerer Zeit vor sich gehen. Es ist jedoch anzunehmen, daß nach Überschreiten eines Temperaturgrenzwertes die Rückspannung wieder abnimmt, da infolge der größeren Beweglichkeit ein Teil der Gleitionen ausgeschieden wird. Wird die Temperatur so weit gesteigert, daß der Stoff flüssig wird, so ist eine kaum mehr merkbare Rückspannung zu erwarten. Bei Stoffen, die bei Raumtemperatur flüssig sind, ist daher auch keine nennenswerte Rückspannung beobachtet worden.

Die Messung an festen Stoffen bei höheren Temperaturen ist zwangsläufig mit einer Trocknung verbunden, also mit einem die Rückspannung herabsetzenden Vorgang. Es sind Maßnahmen zu treffen, um den Einfluß beider Faktoren zu trennen.

Meßverfahren.

Als Meßverfahren wird das bekannte Verfahren[4]) mit Schwippschalter und Elektrometer gemäß der in Fig. 1 dargestellten Schaltung benutzt.

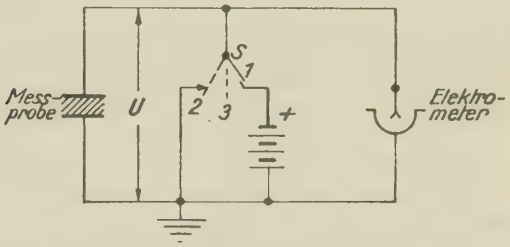


Fig. 1

Das Elektrometer ermöglicht fast leistungslose Messung, was Hauptbedingung für die Rückspannungsuntersuchung ist. Die Kontaktfeder des bernsteinisolierten Schwippschalters S hat drei Stellungen. In der Arbeitslage 1 legt sie die Wirkspannung U an die Probe. In der Augenblicksstellung 2 wird die obere Elektrode kurzzeitig geerdet, worauf unmittelbar danach die Ruhelage 3 erreicht wird, bei der die Rückspannung auftritt. Die Isolierstoffprobe (150 mal 150 mm) befindet sich zwischen zwei plangedrehten Messingelektroden von 100 mm Durchmesser in einem automatisch temperaturgeregelten Wärmeofen (geerdet). Alle Verbindungen sind so kurz wie möglich mit blankem Draht ausgeführt.

Der raschen Anfangsbewegung des Elektrometerfadens unmittelbar nach dem Kurzschluß der Elektroden überlagern sich unvermeidliche Resonanzerscheinungen, so daß mit diesem Verfahren die Anfangstangente nicht ermittelt werden kann. Die Aufnahme des Anfangsverlaufs ist Gegenstand eines besonderen Verfahrens, über das später berichtet wird.

Um eine Zweischichtenwirkung zu vermeiden, die zu erwarten ist, wenn sich zwischen Probenoberfläche und Elektrode Luftteilchen befinden, und damit zur Stabilisierung der Messung wird die obere Elektrode mit einem 5-kg-Gewicht beschwert, die Oberflächen der Probe an den Auflageflächen der Elektroden graphitiert und zwischen der Probe und den Elektroden Blattzinn eingefügt. Die Graphitierung der Elektroden, z. B. durch Hydrokollag, hat sich bereits bei anderen Gleichstrommessungen bewährt[5]).

Für vergleichsweise Messungen ist es von besonderer Wichtigkeit, daß jeweils gleiche Versuchsbedingungen vorhanden sind, d. h. gleiche Wirkspannungshöhe, gleiche Kurzschlußzeit, gleiche Ladungszeit und z. B. bei Trocknungsversuchen auch gleiche Temperatur. Die Einwirkzeit richtet sich nach der Probendicke. Für 1 mm hat sich eine halbe Stunde als ausreichend erwiesen. Nach dieser Zeit hat sich praktisch elektrische Sättigung in Form eines quasistationären Gleichgewichtszustandes eingestellt, wenn auch der Grenzwert erst nach unendlich langer Zeit erreicht werden mag. Die Kurzschlußzeit ist durch die Konstruktion des Schwippschalters bedingt und bleibt zwangsläufig gleich groß; sie war bei der verwendeten Anordnung kleiner als 1 Millisekunde.

Durch die Spannungseinwirkung bleiben in hochwertigen Isolierstoffen auch nach der Rückspannungsmessung Restladungen mit großer Zähigkeit haften; der Stoff wirkt wie ein Pseudo-Elektret. Vor allem bei Rückspannungsmessungen mit kleinen Wirkspannungen ist es erforderlich, den elektrisch neutralen Zustand der Probe wieder herbeizuführen, da sonst eine viel zu große Rückspannung gemessen wird. Dies kann durch längeren Kurzschluß der Elektroden, Einwirkung von abschwellender Wechselspannung oder vorübergehende Erwärmung erzielt werden. Am besten bewährt hat sich jedoch die gleichmäßige Ionisierung durch Vorbeiziehen der Probenoberflächen über ein brennendes Streichholz.

Meßergebnisse.

An Prüfstoffen lagen als Vertreter der Hartpapiergruppe Hartpapier und der Gummigruppe ungefüllter, vulkanisierter Kunstkautschuk (Buna 127 C und 127 E)[6]) sowie das Kunstharz Mipolam

[4]) Vgl. Fußnote 1.

[5]) H. Klingelhöffer: „Die Gleichstromleitfähigkeit von Kunststoffen", Dissertation (Darmstadt 1940), 21.

[6]) Die Bunaproben wurden wegen der großen Bedeutung, die der vielseitigen Untersuchung und Erprobung dieses Erzeugnisses zukommt, in dankenswerter Weise von Herrn Dr.-Ing. Roelig (I. G. Farbenindustrie) zur Verfügung gestellt.

vor. Von vielen Messungen werden hier nur die bemerkenswertesten auszugsweise mitgeteilt. Die Rückspannung U_R ist jeweils in Prozent der Wirkspannung aufgetragen.

In Fig. 2 erkennt man den großen Einfluß der Trocknung bei 1-mm-Hartpapier. Diese Hartpapierprobe war nicht einmal besonders feucht, sondern unter normalen Bedingungen gelagert. Es fällt auch der verhältnismäßig hohe Rückspannungswert (fast 40 Proz.) auf.

Die Trocknungswirkung bei Buna ist noch größer (Fig. 3). Man erkennt deutlich, wie sich infolge Aufnahme von Luftfeuchtigkeit die Kurven c und d im Sinne des Anfangsverlaufs a ändern. Im Zustand d ist die Probe feuchter als im Anfangszustand a.

Beim Trocknungsversuch gemäß Fig. 4 wurde eine 1-mm-Probe vulkanisiertes Buna 127 E nach der Ausgangsmessung (Kurve a) 90 Stunden in destilliertes Wasser gelegt, um eine gut durchfeuchtete Probe zu erhalten. Bei der Messung war die Probe äußerlich trocken. Es ergibt sich die charakteristische Kurve b mit steilem Anstieg, großem Höchstwert und raschem Abfall. Vor jeder weiteren Messung wurde die Probe 24 Stunden bzw. insgesamt 4 und 11 Tage im Trockenkasten untergebracht. Die entsprechenden Kurven c, d und e gleichen sich dem Ausgangswert an bzw. unterschreiten diesen stufenweise. (Der Trockenkasten ist ein luftdicht verschlossenes Gefäß, in dem sich eine angemessene Menge Chlorkalzium befindet.) Durch Erwärmung konnte die Trocknung noch wesentlich erhöht werden (Kurven f und g). Man erkennt, daß die Lagerung im Trockenkasten und die vorübergehende Erwärmung den Rückspannungsverlauf im gleichen Sinn ändern. Dies ist ein Beweis da-

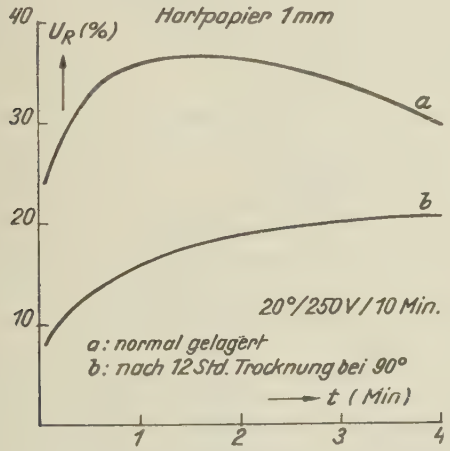


Fig. 2

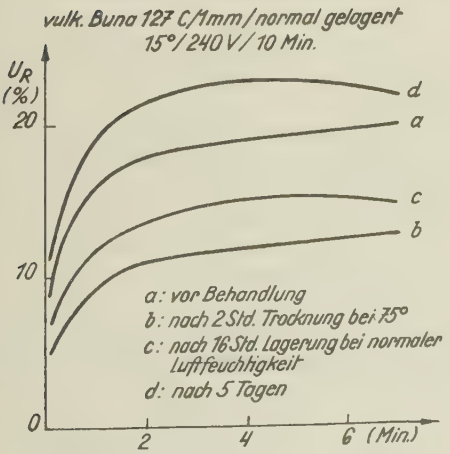
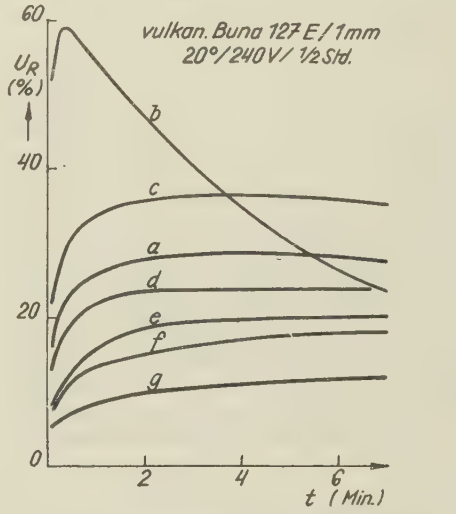
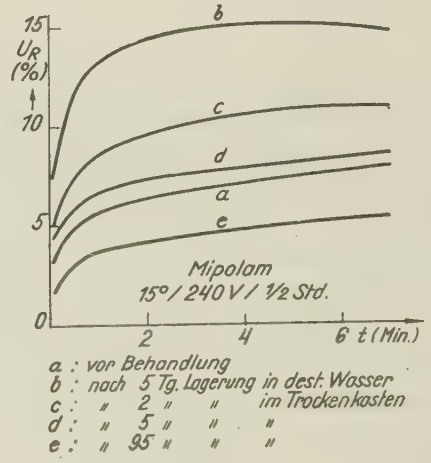


Fig. 3



a) vor Behandlung;
b) nach 90 Std. Lagerung in dest. Wasser;
c) „ 24 „ „ im Trockenkatsen;
d) „ 4 Tagen „ „ „
e) „ 11 „ „ „
f) „ 90 Min. Erwärmung auf 75°;
g) „ 16 Std. „ „ 75°.

Fig. 4



a: vor Behandlung
b: nach 5 Tg. Lagerung in dest. Wasser
c: „ 2 „ „ im Trockenkasten
d: „ 5 „ „ „
e: „ 95 „ „ „

Fig. 5

für, daß es sich tatsächlich um den Einfluß der Trocknung handelt.

Ein entsprechender Trocknungsversuch wurde an einer 3-mm-Mipolam-Probe, einem Stoff auf Kunstharzbasis, gemacht (Fig. 5). Das Ergebnis ist grundsätzlich das gleiche wie bei Buna, wenn auch der Verlauf im feuchtesten Zustand (b) nicht ganz so ausgeprägt ist. Bemerkenswert ist der verhältnismäßig niedrige Rückspannungswert (ca. 7 Proz.) im Normalzustand.

Aus allen Trocknungsversuchen gemäß den Fig. 2—5 ergibt sich, daß mit höherem Trocknungsgrad Anstieg und Abfall der Rückspannungskurve flacher und der Höchstwert kleiner wird; der Vorgang vollzieht sich langsamer. Dies steht im Einklang mit den theoretischen Erwägungen.

Messungen bei höheren Temperaturen sind infolge der erforderlichen Einwirkzeit der Wirkspannung mit einer stetigen Austrocknung der Probe verbunden. Der Trocknungsgrad der Probe ändert sich also von Messung zu Messung; damit sind die Versuchsbedingungen nicht die gleichen und die einzelnen Kurven der Meßreihe können nicht unmittelbar miteinander verglichen werden. Da durch die Trocknung die Rückspannung sinkt, wie die Trocknungsversuche gezeigt haben, müssen die bei höheren Temperaturen gemessenen Werte als zu klein angesehen werden. Um zu angenähert wahren Werten zu kommen, muß also die durch die Meßreihe bedingte Trocknung wenigstens stufenweise ermittelt werden. Dies geschieht im Versuch gemäß Fig. 6 auf die Weise, daß eine zweite Probe des Stoffs mit ursprünglich gleichem Trocknungsgrad in gleichen Stufen wie die erste Probe, die Meßprobe, erwärmt und bei Raumtemperatur gemessen wird. Nun kann der Einfluß der Trocknung mit ausreichender Genauigkeit eliminiert und die Trocknungskorrektur vorgenommen werden.

Es wurde eine 1-mm-Probe vulkanisiertes Buna 127C bei 15, 50 und 90° C gemessen (Fig. 6). Die Kurven a, b_M und c_M zeigen den gemessenen Verlauf, b_R und c_R den Verlauf bei 50 und 90° C nach Eliminierung der Trocknungswirkung. Der Einfluß der Trocknung geht aus dem Unterschied zwischen den Kurven b_M und b_R bzw. c_M und c_R hervor. Mit wachsender Temperatur im Bereich von 15 bis 90° C geht der Rückspannungsverlauf rascher vor sich, Anstieg und Abfall der Kurven werden steiler, es wird ein größerer Höchstwert erreicht. Diese Temperaturmessung bestätigt durchaus die theoretischen Erwartungen.

Die Fig. 7 gibt einige aus Fig. 6 entnommene Abhängigkeiten der Rückspannung von der Temperatur.

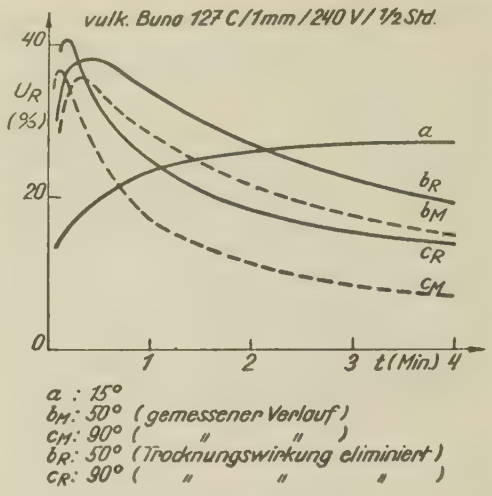


Fig. 6

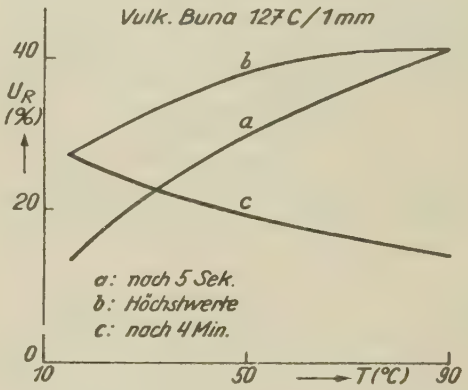


Fig. 7

Folgerungen.

Die Ergebnisse der Trocknungsversuche sprechen gegen die ausschließliche Gültigkeit der Dipoltheorie bei festen Isolierstoffen. Durch den Trocknungsvorgang kann das Dipolmoment innerhalb der Moleküle kaum geändert werden. Mittelbar kann aber das Vorhandensein von Dipolmolekeln auf die Adsorption von Einfluß sein. Hierauf weist auch folgender Befund hin. Obwohl die Rohkautschuksorten, Naturkautschuk, Zahlenbuna, Buna S und Buna SS, die sich alle aus reinen Kohlenwasserstoffen aufbauen, so gut wie dipolfrei sind, zeigen sie ein elektrisches Verhalten, das sich nur graduell von den vulkanisierten Kautschukarten unterscheidet, denen man einen Dipolcharakter zuzuweisen pflegt[7]).

Die mitgeteilten Abhängigkeiten bestätigen weitgehend die Annahme, daß alle elektrischen Vorgänge in festen Isolierstoffen auf die gleiche

[7]) H. Roelig: „Die dielektrischen Eigenschaften der Bunasorten", Kautschuk **1941**, H. 12, 141.

Ursache, die Bewegung verschiedenartiger Ionen, zurückzuführen sind. Die Abhängigkeit des Verlustwinkels einer in Wasser gelagerten Gummiprobe von der Lagerzeit wurde bereits festgestellt[8]).

Entgegen einer kürzlich geäußerten Vermutung[9]) kann festgestellt werden, daß weichen, kautschukartigen Kunststoffen in elektrischer Beziehung der gleiche, durch Grenzflächen bedingte Mechanismus zugeschrieben werden kann wie den harten Kunststoffen. Dies folgt aus dem grundsätzlich gleichmäßigen Verhalten von Buna und Mipolam bei den Trocknungsmessungen.

Trotzdem mit dem beschriebenen Verfahren der Anfangsverlauf der Rückspannung unmittelbar nach dem Kurzschluß nicht aufgenommen werden konnte, wird bereits deutlich, welch empfindliches Kriterium die Rückspannung für die verschiedenen Versuchsbedingungen darstellt. Insbesondere die kräftige Reaktion auf Feuchtigkeit gibt die Grundlage für ein bequemes und empfindliches Verfahren zur Messung des Trocknungsgrades von Isolierstoffen. Es kann dabei als Vorteil gelten, daß diese Messung den augenblicklichen Zustand erfaßt, ohne eine Änderung des Feuchtigkeitsgehalts der Probe notwendig zu machen. Die Ermittlung des kleinsten möglichen Trocknungsgrades, der dann vorhanden ist, wenn die Wasseraufnahme einen Sättigungswert erreicht hat, benötigt bei technischem Gummi sehr lange Zeit[10]). Weiterhin kann die Feuchtigkeitsfestigkeit eines Stoffs im Rahmen eines Trocknungsversuchs durch Vergleich der Ausgangskurve mit der nach der Feuchtigkeitsbehandlung erhaltenen ermittelt werden. Trocknungsgrad und Feuchtigkeitsfestigkeit, zwei Kennzeichen, die für die Praxis von größter Bedeutung sind, können nach geeigneten Gesichtspunkten definiert und mit besonderen Maßen angegeben werden. Diese neuen Messungen werden die technische Beurteilung von Isolierstoffen, die sich bisher auf die Messung des Verlustwinkels und der Durchschlagspannung beschränken mußte, erleichtern und sicherer gestalten. Zur Definition des Trocknungsgrades und der Feuchtigkeitsfestigkeit können die Wasseraufnahme und die Wasserdampfdurchlässigkeit, die auch bei Kunstkautschuk bereits gemessen wurden und als Gütemaß für das Verhalten von Gummimischungen in Feuchtigkeit anerkannt sind[11]), herangezogen werden. Während die Anfangstangente der Rückspannungskurve ein Maß für die rein dielektrischen Verluste ist, erfaßt der Verlustwinkel gleichzeitig zwei Verlustquellen (Joulesche und dielektrische Verluste), ohne sie zu trennen. Die einschlägigen, nicht immer einfachen Meßverfahren des Verlustwinkels und der Durchschlagspannung lassen das häufig anomale Betriebsverhalten der Isolierstoffe nicht oder nur ungenügend erkennen.

Ein feuchter Isolierstoff kann als schlechter Isolierstoff in jeder Beziehung gelten. Zeigt ein Stoff schon im Normalzustand die für einen feuchten Stoff charakteristische Rückspannungskurve (steiler Anstieg, großer Höchstwert, steiler Abfall), so wird man ihn als schlechter bezeichnen können als einen Stoff mit einem Rückspannungsverlauf mit flachen Anstieg, kleinerem Höchstwert und flachem Abfall, sofern die sonstigen Versuchsbedingungen (Trocknungsgrad, Ladungszeit, Kurzschlußzeit, Temperatur, Probendicke, Wirkspannung) gleich sind. Somit erscheint die Annahme berechtigt, daß man den Rückspannungsverlauf bei bestimmten Bedingungen als „Kennlinie" des Isolierstoffs ansehen und daraus eine Art „Gütefaktor" ableiten kann. Dabei soll unter einem guten Isolierstoff ein Stoff mit geringem Verlustwinkel, hoher Durchschlagspannung, großer Feuchtigkeitsfestigkeit und Temperaturbeständigkeit verstanden werden. Die Fig. 8 gibt die charakteristischen Kurven, wie sie sich aus den Messungen ergeben haben.

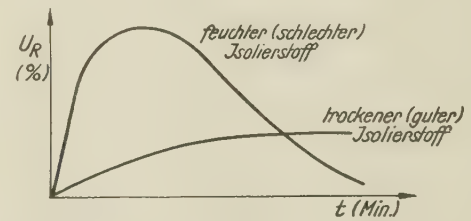


Fig. 8

Zur Ausweitung der bisherigen Ergebnisse und zur umfassenden Klärung der Gesetzmäßigkeiten sind weitere Messungen an verschiedenartigen Kunststoffen auch unter Berücksichtigung der Wirkspannung und der Materialdicke geplant. Zum Vergleich werden dann auch Meßwerte des Verlustwinkels und der Durchschlagspannung herangezogen werden. Weitere Aufschlüsse können außerdem von der Anfangstangente der Rückspannungskurve erwartet werden. (Über weitere Messungen wird zur gegebenen Zeit berichtet werden.)

[8]) H. Veith: „Zur Wasseraufnahme von technischem Gummi", Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus den Siemens-Werken, Werkstoff-Sonderheft **1940**, 318.

[9]) R. Houwink: „Über die Einwanderungsgeschwindigkeit von Fremdionen in Kunststoffen", Kunststoffe **34**, H. 2 (1944).

[10]) Vgl. Fußnote 8.

[11]) H. Roelig: „Buna in der Kabeltechnik", Kautschuk **1940**, H. 3.

Zusammenfassung.

Es wird über Rückspannungsmessungen mit dem Elektrometerverfahren an Hartpapier, Kunstkautschuk und Kunstharz bei verschiedener innerer Feuchtigkeit und verschiedenen Temperaturen berichtet. Die Meßergebnisse zeigen, daß die Rückspannung ein sehr empfindliches Kriterium darstellt. Vor allem wird der Abhängigkeit vom Feuchtigkeitszustand des Stoffs besondere Bedeutung beigemessen. Es werden die Begriffe Trocknungsgrad und Feuchtigkeitsfestigkeit eingeführt und deren Messung zur genaueren Kennzeichnung und Prüfung von Isolierstoffen als wertvolle Ergänzung der Messungen des Verlustwinkels und der Durchschlagspannung vorgeschlagen. Aus dem charakteristischen Rückspannungsverlauf eines Stoffes in feuchtem und in trockenem Zustand und der Tatsache, daß ein feuchter Isolierstoff in jeder Beziehung schlechte Eigenschaften hat, wird die Annahme abgeleitet, daß man den Rückspannungsverlauf bei bestimmten Bedingungen als „Kennlinie" des Isolierstoffs ansehen und daraus eine Art „Gütefaktor" definieren kann.

Die Meßergebnisse, die teilweise in Widerspruch zur Dipoltheorie stehen, konnten nach der Böningschen Ionenadsorptionstheorie erwartet werden.

* * *

Die Arbeit wurde in dankenswerter Weise durch Sachbeihilfen der Helmholtz-Gesellschaft unterstützt.

Aus den Instituten für Kolloid- und Bäderforschung, Bad Homburg v. d. H

Kolloidchemie des Bindegewebes.

Von Raphael Ed. Liesegang (Frankfurt a. M.).

(Eingegangen am 28. April 1944)

Das leimgebende Bindegewebe der Wirbeltiere enthält Kollagen, d. h. die Vorstufe jenes Stoffes, welcher den Kolloiden den Namen gegeben hat. Durch H. Schade hat es weitere Bedeutung für die Kolloidlehre erlangt. Es vermittelt den Stoffaustausch zwischen Blutbahn und Zelle. Abgesehen von den verhältnismäßig wenigen eigenen Bindegewebszellen besteht es aus kollagenen Fasern und der in ihren Maschen liegenden Grundsubstanz. Nach H. Schade besteht ein Quellungsgegensatz zwischen diesen beiden. Gibt die eine, z. B. bei p_H-Änderungen, Wasser ab, so nimmt die andere diese Wassermenge auf. Wie beim Altbackenwerden des Brotes bleibt also der Wassergehalt des Ganzen und damit auch die Raumerfüllung unverändert. Auch in dieser Hinsicht übt also das Bindegewebe eine Pufferwirkung aus. Zur Beurteilung dieser Verhältnisse soll die noch fehlende kolloidchemische Deutung der Entstehung des Bindegewebes versucht werden. Wenn hierzu auch die Ontogenie wertvolle Beiträge liefert, so ist doch ein Einfühlen in die Phylogenie wichtiger, weil in der Ontogenie die Zellen oder vielmehr Zellkerne durch die Gene schon zu sehr differenziert sind.

Bleiben die Tochterzellen bei der Teilung einer Eizelle zusammenhängen, so sind die an der Außenseite der Kugel pflasterartig nebeneinanderliegenden Zellen in der Nahrungsaufnahme und im Wachstum gegenüber den inneren Zellen begünstigt. Indem sie sich senkrecht zur Kugeloberfläche teilen, wird die von ihnen gebildete Hülle zu groß für den absterbenden Innenteil. Dadurch kommt es zu einer Einstülpung. Die Blastula wird zur Gastrula. Das nach innen Gestülpte bekommt eine andere Umwelt. Ähnlich der schützenden Oxydschicht auf dem Aluminium hatte sich auf dem nach außen gerichteten Ende der Blastulazellen eine dichtere Membran gebildet. Diese Schutzschicht vermindert die Aufnahmefähigkeit von Nährstoffen, die aus der umgebenden Flüssigkeit zudiffundieren. Im Gegensatz zu diesem äußeren Keimblatt (Ektoderm) ist die Membranbildung bei dem nach der Einstülpung entstandenen inneren Keimblatt (Entoderm) geringer[1]). Die Resorptionsfähigkeit ist erhöht. Es übernimmt die Ernährung. Bei einem groben Vergleich sind die Verhältnisse ähnlich wie beim Menschen: Die verhornte Außenhaut nimmt kaum noch wasserlösliche Stoffe auf, wohl aber die ungeschützte Schleimhaut des Verdauungskanals.

Schon hierdurch sind diese beiden pflasterartig aufgebauten Keimblätter verschieden. Auch in ihrem Gehalt an Fermenten, die wohl ursprünglich stets Abwehrfermente gegen artfremdes Eiweiß usw. sind, unterscheiden sie sich. Spemann hat durch seine Implantationsversuche gezeigt, daß ein Zellkomplex eines Keimblatts, den er in ein anderes Keimblatt ein-

[1]) Die Keimblätter werden jetzt zuweilen als rein topographischer Begriff aufgefaßt. Auch hierbei muß aber die Verschiedenheit der Umwelt der einzelnen Keimblätter berücksichtigt werden. Faltungen bringen solche und damit Differenzierungen der Zellen. Auch die Delamination, das Ablösen einzelner Zellen oder Zellverbände aus dem Epithelverband, bringt Umweltveränderungen.

pflanzt (auch nach der Abtötung seiner Zellen), als Organisator wirkt, d. h. in seiner Reaktion mit dem anderen Keimblatt etwas neues schaffen kann, z. B. ein Auge an ungewohnter Stelle. So kommen durch natürliche Einstülpungen, die dem Übergang von Blastula zu Gastrula entsprechen, Haare, Talgdrüsen, Zähne uws. zustande. Ein eingedrungener Tuberkelbazillus schafft Tuberkel, ein Parasit bei den Pflanzen eine Galle. So ist auch beim Zusammenstoßen von Ektoderm und Entoderm in der Gastrula eine Abwehrreaktion zu erwarten. Es bildet sich das mittlere Keimblatt, das Mesoderm.

Die nach innen gerichteten Zellenden des Ektoderms und Entoderms sind wegen Fehlens der Schutzschicht leichter zur Abgabe von Abfallstoffen, von unbenutzten, teilweise aber doch (infolge synthetischer Wirkung von Fermenten innerhalb der Zelle) etwas weiter aufgebauten Stoffen geeignet. Zwischen beiden Keimblättern sammeln sich die Grundstoffe für die Bildung des Kollagens (z. B. dessen monomere Form) und der Grundsubstanz an. In anderen Fällen ist es Chondroitinschwefelsäure (für den Knorpel), Chitin usw., bei den Pflanzen die Vorstufe der Zellulose und des Lignins. Die Grundlage für das leimgebende Bindegewebe ist zuerst noch ein Sol oder eine sehr weiche Gallerte. Bei der Faltung kann es dazu kommen, daß einzelne Zellen sich aus dem pflasterartigen Gefüge, dem Epithel, lockern und nun frei beweglich in das Sol geraten. Während die Epithelzelle polarisiert, d. h. an den beiden Enden infolge der Verschiedenheit der Umwelt verschieden war[2]), verlieren diese „Bindegewebszellen" ihre Polarität. Sie können, da auch die sterische Hinderung durch die benachbarten Pflastersteine fehlt, allseitig Abfallstoffe abgeben. Indem sie sich vermehren und sich gegenseitig durch ihre Abfallhüllen auseinanderdrücken, wächst das Mesoderm auch durch Intussuszeption. Seine Zellen liegen weit auseinander, sind aber meist durch zarte Plasmaausläufer doch noch miteinander verbunden. Sie bilden also noch eine Einheit, ein Synzytium. (Bei Knochen wird dagegen bald die Grundsubstanz durch Kalkeinlagerung so fest, daß nur appositionelles Wachstum stattfinden kann. Das heißt, nur die nach innen gerichtete Phalanx des bekleidenden Epithels gibt die Grundstoffe des Bindegewebes ab und die Zellwand schiebt sich — bis auf Einzelzellen, die eingefangen werden und sich wegen der Starrheit der Umgebung nicht mehr teilen können — nach hinten.)

Es ist viel darüber getritten worden, ob die kollagenen Fasern als solche von den Bindegewebszellen gewissermaßen ausgesponnen werden, oder ob die Bindesubstanzen als ungeformte Masse angelegt werden, aus der sich nach kolloidchemischen Grundsätzen die Fibrillen differenzieren. Für letzteres hat man auch Modelle angeführt, welche den Einfluß von Zug und Druck auf die Faserlagerung verständlich machen. Damit braucht man aber das Prinzip des Spinnens nicht aufzugeben. Die Seidenraupe sondert ein flüssiges Sekret ab, das erst außen erstarrt. Und das ist ja auch das Wesen der Kunstfaserbildung. So kann die Zelle die solförmige monomere Stufe des Kollagens abgeben, die mehr oder weniger rasch außen polymerisiert.

In den Abbildungen des fasrigen Bindegewebes findet man immer große Lücken zwischen den kollagenen Fasern, die man mit Grundsubstanz erfüllt annimmt. Da Schade sie als Quellungsantagonisten ansieht, müßten sie chemisch wesentlich verschieden sein. Die Angaben im Schrifttum über die Grundsubstanz schwanken zwischen Sol und Gel. Auch von Muzin wird gesprochen. Mit Kalk- oder Barytwasser ist sie — im Gegensatz zum Kollagen — ausziehbar. A. Küntzel teilte mir mit: „In der Haut des erwachsenen Tieres ist der prozentuale Anteil der Grundsubstanz im Sinne von Interfibrillensubstanz äußerst gering. Er beträgt höchstens 1 Proz. der Gesamtgrundsubstanz. Im embryonalen Tier ist natürlich dieser Anteil außerordentlich groß. Dafür ist beim Embryo die Ausprägung der Fasern, die aus dieser Grundsubstanz irgendwie entstanden sind, äußerst gering."

Solche zahlenmäßigen Verhältnisse müssen die Vorstellung Schades von zwei Quellungsantagonisten sehr erschweren. Aber man kann wohl diesen Begriff fallen lassen, ohne das Wesentliche bei Schade aufzugeben. Eine p_H-Änderung, welche Kollagen zur stärkeren Quellung bringt, würde veranlassen, daß ein Teil des Wassers der Grundsubstanz zum Kollagen geht. Das quellende Kollagen würde einen gewissen Raum einnehmen, der vorher von Grundmasse besetzt war. Bei der entgegengesetzten p_H-Änderung würde Wasser aus dem Kollagen in den Raum der Grundmasse treten. Die Gesamtraumerfüllung würde bei diesem Wasserwechseln wie beim Altbackenwerden des Brotes erhalten bleiben. Man kann auch an Beziehungen zu der Vorstellung von Hueck denken, daß der Zustand der Grundmasse zwischen Sol und Gel pendelt. Denn eine Wasserentziehung könnte ein Sol in ein Gel umwandeln.

[2]) Damit ist natürlich nur eine von vielen möglichen Polaritätsarten genannt. So ist ganz anderer Art die, welche letzten Endes in der elektrostatischen Polarität der die Zelle aufbauenden Eiweißmoleküle begründet ist. Gewöhnlich greifen aber hier Umweltsunterschiede richtend auf die Molekülanordnungen ein.

Was bisher als Grundsubstanz bezeichnet wurde, könnte nur bei Vorhandensein der Gelform in einen Gegensatz zu Gewebesaft und Lymphe gestellt werden. Und auch hierbei müßte man berücksichtigen, daß z. B. Blut als Bindegewebe mit flüssiger Grundmasse aufgefaßt worden ist (Plate). Die Gerinnung macht das Blut jedenfalls in hohem Maße zur Kittsubstanz. Wichtiger als diese Frage nach der Benennung ist die nach Spalträumen, in welchen ein Fließen möglich ist. Schade rechnet wohl in der Hauptsache mit Diffusionen im Bindegewebe. Bei ausschließlicher Diffusion würden Schwierigkeiten erwachsen bei der Deutung des Austritts von Bluteiweißen unter pathologischen Verhältnissen in die Gewebe. Die Lymphospalten sind großenteils histologisch erkennbar an ihrer einschichtigen Epithelumrahmung. Wie ihre feinsten Enden aber auslaufen, ist noch ungeklärt. Bei den Saftspalten fehlt diese Pflasterung mit Epithelzellen. Der Vorschlag zur Abänderung von Schades Quellungsantagonismus hat schon angedeutet, wie sich Saftspalten verengern, erweitern oder selbst neubilden können. Letzteres kann natürlich auch eintreten, wenn die Histologen zum Nachweis solcher Hohlräume sich Gase in diesem Gewebe entwickeln lassen. Jedenfalls darf man eine starke Veränderlichkeit derselben annehmen. Das Vorkommen von amöboiden weißen Zellen wird weniger kennzeichnend für die Lymphe, wenn man bedenkt, daß diese ursprünglich gelockerte Bindegewebszellen sind. Viel erörtert wurde die Frage nach einem Blind-Enden von Saftspalten und Lymphbahnen. Diese wird aber fast bedeutungslos, wenn man bedenkt, daß unter normalen Verhältnissen der hauptsächliche Austausch durch Blutgefäße und Zellwand auf dem Diffusionswege erfolgt. Denn wenn sich doch einmal Diffusion dazwischen lagert, so spielt eine kleine Verlängerung des Diffusionswegs keine Rolle mehr.

Der Mechanismus der Flüssigkeitsbewegung in den Lymphgefäßen ist insofern mit derjenigen in den Blutgefäßen vergleichbar, weil in beiden Fällen Druckunterschiede das Treibende sind. Der Einfluß der Bewegung der Extremitäten und der Lunge auf die Lymphbewegung ist nachweisbar. Auch die Flüssigkeitsbewegung in den Saftspalten wird da wirksam sein. Bei den Pflanzen spielt die von Druck und Zug wenig beeinflußte kapillare Bewegung der Säfte eine sehr bedeutsame Rolle. Käme eine solche auch im tierischen Körper, z. B. in den Spalten des Bindegewebes, in Betracht, so würde eine ganz andere Verteilungsart des Beförderten vorkommen, als man bei der Diffusion erwarten muß. Das Zuströmen nach Orten höherer Konzentration, das man bei der Diffusion als anomale Osmose ansprechen würde, wäre dann selbstverständlich. Bisher hat man aber im Tierkörper wohl mit Recht nur von Fließen und Diffusion, nicht von jener eigentlichen Kapillarbewegung, wie man sie vom Aufsteigen von Lösungen in ungeleimtem Papier kennt, gesprochen. Zwar könnte das Verdunsten des Wassers von der Hautoberfläche Poren schaffen, durch welche ein Sog wie im Filtrierpapier und Pflanzenblatt ausgeübt wird. Aber ein zuweilen beobachtetes Auskristallisieren von löslichen Stoffen auf der Haut kann auch mit Drüsentätigkeit, also mit einer Druckentfaltung im Zusammenhang stehen. Und die Perspiratio insensibilis verläuft so, als werde die letzte Strecke doch auf dem Diffusionsweg zurückgelegt. Bei der Pflanze und dem Modellversuch mit Papier erhalten sich die Kapillaren wegen der Starrheit und geringen Quellbarkeit der Zellulose auch bei erheblicher Veränderung des Flüssigkeitsgehaltes. Die Baustoffe wenigstens des leimgebenden Bindegewebes sind viel weicher. Poren fallen ein oder schließen sich durch Verquellung. Diese Bedenken mögen aber nicht von weiteren Versuchen abhalten, wirkliche Kapillarbewegungen auch im tierischen Körper nachzuweisen. Auf die Haut aufgetragene kapillaraktive Lösungen dringen (nach R. Jäger) jedenfalls in die kapillaren Hohlräume ein, welche die Haare unten umgeben. Auch die Verteilungsart des Primulins bei der histologischen Färbung des durch Paradentose veränderten lebenden Zahnfleisches deutet (nach Befunden von G. Mattig) auf eine kapillare Wanderung hin.

Ergebnisse.

Versuch einer Deutung der Entstehung des Bindegewebes, der sich von Teleologie möglichst frei hält.

Der von H. Schade angenommene Antagonismus im Quellungsvermögen von kollagener Faser und Grundsubstanz erweist sich bei einer quantitativen Betrachtung als nicht haltbar. Die Konstanthaltung des Wassergehaltes im Bindegewebe bei p_H-Schwankungen ist auch ohne Annahme eines solchen Antagonismus erklärbar.

Zur Suche nach eigentlichen Kapillarwirkungen im tierischen Organismus wird angeregt.

Referate.

II. Film- und Fadenforschung

Küntzel, A.-Darmstadt, **Gelatine, Leim und Kunststoffe aus Kollagen.** (B. Neumann, Lehrb. Chem. Technologie, 3. Auflage, **1939**, 1008.)

Aus Gelatine hergestellte Fasern sind brüchig und haben keine Reißfestigkeit. Man kann aber Kollagen (Hautspalte, Sehnen) durch mechanische Behandlung bei gewöhnlicher Temperatur nach Vorbehandlung mit Kalkmich (also ohne Verleimung durch Temperaturerhöhung) derart dispergieren, daß beim Durchpressen durch eine Düse ein gut biegsamer und reißfester Faden entsteht. Nachbehandlung mit flüssigem oder dampfförmigem Formaldehyd macht ihn wasserfest. Eine besondere Anordnung der Düse sorgt dafür, daß die Lagerung der Fadenmizellen parallel zur Faserachse gestört wird. In ähnlicher Weise werden Kunstdärme hergestellt. R. E. Lg.

Elöd, E., H. Novotny und H. Zahn, **Über die Reaktionsfähigkeit und Struktur des Wollkeratins.** (Melliand Textilber. **25**, 73, 1944.)

Unter gewissen Bedingungen können bei der Entspannung gedehnt gewesene Keratinhaare kürzer werden, als sie ursprünglich waren. So können Chemikalien auch auf ungedehnte Haare wirken. W. T. Astbury (1934) hatte diese „Superkontraktion" zurückgeführt auf Umwandlungen in den Zystinbrücken. Bestärkt durch die Feststellung von W. J. Schmidt (1939), daß auch beim Erhitzen von Keratin (Roßhaar) eine Superkontraktion eintritt, wird hier daran festgehalten, daß es sich um eine allgemeinere, mehr physikalische Frage handelt. „Superkontraktion tritt immer dann auf, wenn infolge einer primären Schädigung der Keratinsubstanz die Peptidroste und Mizellen freier beweglich geworden sind und sich bei ausschließlicher oder gleichzeitig vorgenommener Erwärmung in eine energetisch begünstigte kürzere Lage einrollen." — Parallel mit der Verminderung der Doppelbrechung, die beim Erhitzen auftritt, vermindert sich die Quellungsanisotropie. Die optisch noch unveränderte Faser zeigt im Röntgendiagramm stellenweise β-Keratin. Bei stärkerem Erhitzen tritt isotropes p-Keratin auf. R. E. Lg.

Kuhn, W., und H. Kuhn, **Aufrollung von Fadenmolekülen in strömenden Lösungen.** (Helv. chim. Acta **26**, 1394, 1943.)

Es ist zu unterscheiden zwischen dem „gleichmäßig bespülten Faden", wobei zwischen den Teilen eines gebogenen Fadens die umgebende Flüssigkeit frei hindurchströmt, und dem „undurchströmten Knäuel", bei dem die zwischen den Teilen des netzartig verhakten Körpers liegende Flüssigkeit immobilisiert ist. Letzteres hat in der Ultrazentrifuge eine proportional der Quadratwurzel aus dem Molekulargewicht ansteigende Absinkgeschwindigkeit, während sie bei ersterem unabhängig vom Molekulargewicht (in einer polymerhomologen Reihe) ist.

Die teilweise Entknäuelung der Fadenmoleküle verändert die Viskosität. Bei völliger Bespülung und kleinem Strömungsgefälle gilt die Regel von Staudinger. Sie ist nur annähernd gültig bei Undurchspültem, das bei hohem Molekulargewicht zu erwarten ist. R. E. Lg.

IV. Methoden, Apparate und Analyse

Ridgen, J. P., **Ein Drehscheiben-Viskosimeter.** (J. Soc. chem. Ind. London **60**, 18, 1941.)

Am unteren Ende einer Drehachse ist eine in die zu messende Lösung eintauchende Drehscheibe angebracht. Mittels über Schnurrollen aufgehängter Gewichte wird auf die Achse ein bestimmtes Drehmoment ausgeübt, und die Anzahl der Scheibenumdrehungen in der Zeiteinheit bildet das Maß für die Viskosität der Lösungen. Mit Hilfe bekannter Flüssigkeiten ist die Apparatur eichbar und ihr Meßbereich beträgt 10—10^4 Poise. H.-J. Orthmann.

Bikerman, J. J., **Abhängigkeit der Haftfestigkeit der Klebstellen von ihrer Schichtdicke.** (J. Soc. chem. Ind. London **60**, 23, 1941.)

Beim Zusammenkleben eines Stahl- und Messingblockes mit bei 49° C schmelzendem Paraffin ergab sich eine Festigkeit von 24,6 kg/qcm bei einer Schichtdicke von 57 μ. Im Gegensatz hierzu wies eine Schicht von 540 μ nur 14,8 kg/qcm auf. Dies erklärt sich dadurch, daß die Festigkeit von den vorhandenen Gefügefehlstellen abhängig ist. Je geringer nun die Schichtdicke, um so geringer ist die Wahrscheinlichkeit des Vorhandenseins einer solchen Stelle zwischen den beiden Metallen und um so größer ist die Haftfestigkeit. H.-J. Orthmann.

Scott, J. R., und R. G. Newton, **Der Research Association British Rubber Manufacturers-Härteprüfer.** (Rubber Chem. Technol. **14**, 514, 1941.)

Das Härteprüfgerät der R. A. B. R. M. mißt die Differenz der Eindrucktiefen einer Kugel von 1,6 mm Durchmesser bei einer Belastung von 30, bzw. 565 g nach 5 und 30 Sekunden. Als British Standard (B. S.) ist die Eindringdifferenz von $^1/_{100}$ mm definiert. Mit Hilfe einer beigegebenen Tabelle lassen sich die B. S.-Werte in Shorehärten umrechnen.
H.-J. Orthmann.

Goehring, M., und I. Darge, **Ein Verfahren zur Bestimmung von Sulfat bei Anwesenheit einiger störender Kationen.** (Z. analyt. Chem. **125**, 180, 1943.)

Genaue Sulfatbestimmungen als $BaSO_4$ sind nur nach umständlicher Beseitigung störender Kationen (K^+, Ca^{++}, Cr^{+++}, Al^{+++}, Fe^{+++}) möglich. Auf einfachste Weise lassen sich diese Ionen durch den KS-Austauscher (Wofatit) beseitigen, den man in 100 bis 150 mm Schichthöhe in ein G 1-Glasfilterrohr von 20 × 200 mm hineinstopft. Bei einmaligem Durchgang lassen sich 80 mg Cr^{+++}, 100 mg Al^{+++} oder Fe^{+++}, 150 mg Ca^{++} zurückhalten. SO_4^{--} wird nicht adsorbiert. Die Lösung muß ein p_H von 1,5 oder mehr besitzen, sonst gelingt der Austausch gegen die H^+-Ionen des KS-Austauschers nicht. Bi^{+++} und Sb^{+++} lassen sich deshalb auf diesem Wege nicht entfernen, weil sie nur in stärker saurer Lösung klar gelöst bleiben. — Die Reaktivierung des Austauschers gelingt durch Behandlung mit 2 n HCl, bis das Filtrat frei von Metallionen abläuft, und Nachwaschen mit Wasser, bis kein Cl^- mehr nachweisbar ist. Pr.

Heil, H.-Kiel, **Über eine neue Ionenquelle.** (Z. Physik **120**, 212, 1943.)

Es wird eine Ionenquelle beschrieben, die bei geringer elektrischer Leistung und einfachem Aufbau bei günstigster Ausbeute an ionisierenden Stößen mit

1 Watt Leistung Ionenströme bis zu 1000 μA liefert. Ein Elektronenstrahl wird mit einem getrennt davon erzeugten Molekularstrahl derart gekreuzt, daß man die Elektronen unter Anwendung eines magnetischen Führungsfeldes durch den Molekularstrahl hin- und herpendeln läßt. Die entstehenden Ionen werden mittels eines elektrischen Feldes aus dem Ionisationsraum herausgezogen. Messungen an einem Hg-Atomstrahl und an einer Protonenquelle werden mitgeteilt. Bei dem Hg-Atomstrahl wurden Ionenströme bis zu 1 mA bei einem maximalen Elektronenwirkungsgrad von 80 Proz. gemessen. G. Haase.

Kofler, L.-Innsbruck, **Quantitative Bestimmung von Gemischen organischer Stoffe.** (Chemiker-Ztg. 68, 43, 1944.)

Glassplitterchen bestimmter Lichtbrechung verschwinden in einer Flüssigkeit bzw. Schmelze, wenn diese genau die gleiche Lichtbrechung aufweist. Ob die Glassplitter höher oder niedriger brechend sind als die umgebende Schmelze, erkennt man an der Lage der Beckeschen Linie, deren heller Verlauf entsprechend dem Brechungsverhältnis sich verschiebt. Wenn die Schmelze auf dem mikroskopischen Heiztisch erwärmt wird, so ändert sich der Brechungsindex, bei einer definierten Temperatur verschwinden die Glassplitter, bei weiterem Erhitzen taucht die Beckesche Linie bei umgekehrtem Verhalten wieder auf. Im einfachsten Fall braucht man zur Analyse eines Zweistoffsystems nur eine Art Glaspulver, unter anderen Bedingungen mehrere. Ist das Diagramm bekannt, so dauert die Analyse nur wenige Minuten. Die Stoffe müssen unzersetzt schmelzen und dann völlig mischbar sein. Die Kurven der Diagramme Mischungsverhältnis: Temperatur verlaufen meist geradlinig.

Ein anderer Analysengang beruht auf der Mikro-Thermoanalyse. An einem Kontaktpräparat aus den beiden Komponenten überzeugt man sich zunächst davon, daß keine Molekülverbindung und keine Mischkristalle vorliegen. Zugleich bestimmt man die eutektische Temperatur. Hierzu dient polarisiertes Licht bei gekreuzten Nikols. Bilden zwei Stoffe ein einfaches Eutektikum, so genügt für ein Schmelzdiagramm die Bestimmung der Endschmelzpunkte, die Punkte der primären Kristallisation von nur zwei oder drei Mischungen, während in der klassischen Thermoanalyse 10 bis 20 solcher Mischungen untersucht werden mußten. Meist genügen Mischungen in den Verhältnissen 30:70 bzw. 70:30. „Aus den Schmelzpunkten der Reinsubstanzen, den Endschmelzpunkten von drei oder zwei Mischungen, aus der Kenntnis der Lage des Eutektikums in bezug auf diese vier Punkte und endlich aus der Kenntnis der eutektischen Temperatur läßt sich in den meisten Fällen ein genügend genaues Schmelzdiagramm zeichnen." In fast allen Fällen wird die eine oder die andere dieser Methoden anwendbar sein, wenn nicht beide. Pr.

Naves, Y. R.-Genf, **Hydrierung von Benzylestern im Kontakt mit Nickelkatalysatoren.** (Helv. chim. Acta **27**, 261, 1944.)

Die Ester des Benzylalkohols werden in Berührung mit Raney-Nickel bei Temperaturen von Zimmertemperatur aufwärts und bei Partialdrucken < 1 Atm. rasch hydriert („hydrogenolysiert"). Da der gleiche Effekt bei anderen nahestehenden Alkoholen und Phenolen fast oder völlig ausbleibt, so ist die Reaktion zur Untersuchung, Bestimmung und Bewertung der in der Riechstoffchemie wichtigen Benzylester wertvoll. — Für die Versuche eignet sich die Schüttelmaschine nach Kempf (Chemiker-Ztg. **37**, 58, 1913). Äthylazetat wird als Lösungsmittel bevorzugt. — Pr.

VI. Biochemie und Medizin

Ruska, H.-Berlin, **Über Grenzfragen auf dem Gebiete der Strukturforschung und Mikrobiologie.** (Dtsch. med. Wschr. **1941**, 281.)

Junge Erythrozyten und Bakterien lassen elektronenmikroskopisch erst dann eine Grenzmembran erkennen, wenn das Protoplasma zur Koagulation gebracht worden ist; an gealterten Bakterienkulturen ist jene ohne Vorbehandlung kenntlich. —r.

Kommerell, B.-Heidelberg, **Das Problem der Gallensteinentstehung vom Standpunkt der Röntgenologie.** (Klin. Wschr. **21**, 963, 1942.)

Die Cholesterin-Pigment-Kalk-Steine bestehen zu Anfang aus reinem Cholesterin und können, da die Galle bei ihrer Eindickung das gleiche spezifische Gewicht erreichen kann, darin schweben. Beim Altern werden sie mit Pigment und Kalk imprägniert und senken sich jetzt. Die Annahme einer Entzündung ist bei diesen Steinen nicht notwendig. R. E. Lg.

Moser, Lene-Wien, **Zellphysiologische Untersuchungen an Cladophora fracta.** (Österr. Bot.-Z. **91**, 131, 1942.)

Außer morphologischen Besonderheiten (Faltenplasmolyse, Fensterbildung, plasmolytische Zerschnürung, Unplasmolysierbarkeit, Vernarbungsmembran, schaumige Aufteilung der Vakuole u. a.) werden nach Plasmolyseversuchen Bestimmungen des osmotischen Wertes, die verfestigende Wirkung von $CaCl_2$ und die verquellende von hypotonischen KCl-Lösungen, die Salzresistenz und vor allem plasmometrische Messungen der Permeabilität für Harnstoff, Glyzerin, Malonamid und Methylharnstoff (im Sommer im Verhältnis 1:0,699:1,12:5,15; im Winter die beiden ersten 1:1,15) behandelt. Weitere Versuche befassen sich mit Neutralrotfärbung und Kontraktion der Teilvakuolen, sowie mit Zentrifugierversuchen in Leitungswasser, Neutralrotlösungen, Seewasser und neutralrotgefärbtem Seewasser. —r.

Schmidt, O.-Heidelberg, **Die Nervleitung als Wechselwirkungseffekt in der Eiweißkette.** (Physik. Z. **44**, 139, 1943.)

„Die Nervleitung gehört in eine neue Klasse von Leitungserscheinungen. Sie hat weder mit der Leitung freier Elektronen, noch mit den Wanderungserscheinungen in Elektrolyten etwas zu tun und ist auch kein Oberflächengrenzproblem. Sie ist vielmehr ein Sonderfall der Energiewanderung in organischen Molekülen oder Molekülkomplexen. Der Mechanismus besteht im wesentlichen in der gerichteten Übertragung der Energie durch mittels Resonanz gekoppelte Enolgruppen beschränkter Lebensdauer und bestimmter Art."

Dazu wird vorausgesetzt, daß eine einheitliche Eiweißkette die ganze Leitungsbahn des Nerven durchsetzt. Bei 1 m Länge würde das ein Molekulargewicht von $3{,}3 \cdot 10^{11}$ für dieses Riesenmolekül erfordern. „Der letzte Wert entspricht ungefähr dem Molekulargewicht des Eiweißes von Bacillus prodigiosus". [Der ganze Bazillus ist hierbei als ein einziges Molekül aufgefaßt! — In der Nervleitungstheorie der „Medizinischen Kolloidlehre", S. 729, lagerten sich kurze Strecken der Ionenwanderung zwischen solche der Elektronenleitung in den außerordentlich viel kürzeren Eiweißketten. Ref.]

R. E. Lg.

Gasser, R., **Zur Kenntnis der Änderung der Saugkraft bei Grenzplasmolyse durch Wasserunter- und -überbilanz.** (Ber. Schweiz. bot. Ges. **52**, 47, 1942.)

Entgegen geläufigen Annahmen der Literatur erfährt die Saugkraft bei Grenzplasmolyse oft beträchtliche Änderungen; bei Wasserunterbilanz steigt sie meist (in mehr als $^2/_3$ der Fälle) deutlich an, bei Überbilanz fällt sie meist (in $^9/_{11}$ der Versuche) ab. Maximalwert bei Trentepohlia 291,4 at, niedrigste Werte bei Arum (7,9 at), Crassula und Nicotiana.
— r.

Riehl, N., R. Rompe, N. W. Timoféeff-Ressovsky, N.W., und K. G. Zimmer, **Über Energiewanderungsvorgänge und ihre Bedeutung für einige biologische Prozesse.** (Protoplasma **38**, 105, 1943.)

Die Phänomene der elektronischen Energiefortleitung in Kristallphosphoren (Riehl), das optische Verhalten der Ketten mit konjugierten Bindungen und der Ketten bestimmter polymerisierter Farbstoffe (G. Scheibe) und der noch nicht restlos geklärte Energieaustausch zwischen der Oberfläche und dem Innern eines Kristalls (J. A. Hedvall) werden zur Deutung von Energiewanderungen an biologischen Objekten herangezogen, beispielsweise zum Verständnis strahleninduzierter Genmutationen, der Tötung von Bakterien oder der Inaktivierung von Viren und Phagen durch ionisierende Strahlen, von Urease durch Ultraviolett; weitere Anwendungen betreffen die Kohlensäureassimilation der Pflanze und manche Zu- und Ableitungen von Energie bei enzymatischen Vorgängen. Die Besprechungen führen tief in den leptonischen Aufbau belebter Kolloide und das Energiegeschehen an ihnen hinein, ohne daß Einzelheiten in Kürze hier wiedergegeben werden könnten. — r.

Schäffner, A., und M. Truelle-Brünn, **Über das Kathepsin. I. Mitteilung: Über intrazelluläre Proteinasen tierischen und pflanzlichen Ursprungs.** (Biochem. Z. **315**, 391, 1943.)

Über die Natur der in tierischen Zellen vorkommenden mit „Kathepsin" bezeichneten proteolytischen Fermente gehen zur Zeit die Ansichten stark auseinander. Insbesondere ist nicht klar, in welchen Beziehungen die von Bergmann (J. biol. Chem. **119**, 35, 1937; **138**, 249, 1941; **141**, 763, 1941) durch die Spaltbarkeit synthetischer Substrate charakterisierten beiden Proteinasen, nämlich das auch in Abwesenheit von SH-Verbindungen wirksame Kathepsin I und das dem Papain entsprechende, durch Sulfhydrylgruppen aktivierbare Kathepsin II, zu der von Anson (J. gen. Physiol. **20**, 565, 1937 und **22**, 79, 1939) beschriebenen katheptischen Proteinase stehen. Diese soll bei genügendem Reinheitsgrad Hämoglobin ohne anwesende reduzierende Stoffe optimal spalten, was durch die kolorimetrische Bestimmung der nicht mit Trichloressigsäure fällbaren Abbauprodukte mit Hilfe des Phenolreagenses nachgewiesen werden kann. Eine bei Ermittelung des Gesamtverlaufes der Proteolyse durch Kathepsinpräparate (Bestimmung der COOH- und NH_2-Gruppen) zu beobachtende Umsatzsteigerung ist nach Anson auf eine die primären Spaltprodukte abbauende spezifische Begleitpeptidase zurückzuführen.

Den Autoren gelingt es, aus nach Anson hergestellten Enzympräparaten aus Rinderleber durch kurze Alkalibehandlung (p_H 8,0) und anschließende Fällung mit Wolframsäure bei p_H 3,5 eine durch SH-Verbindungen, Askorbinsäure und HCN wie auch durch Jodessigsäure nicht beeinflußbare Proteinase in beachtlichem Reinheitszustand zu isolieren, die außer Hämoglobin, Kasein, Serumalbumin, Serumglobulin und Ovalbumin bei p_H 3,5 optimal spaltet, Histon und Clupein dagegen nicht angreift, die ferner von Cu^{++} und Mn^{++} geringgradig aktiviert und von m/200 Phenylhydrazin vollständig gehemmt wird. Mit den von Bergmann herausgestellten beiden Kathepsinproteinasen ist dieses Hämoglobin spaltende Enzym (H. E.) nicht identisch, denn es hydrolysiert weder Karbobenzoxy-l-glutamyl-l-tyrosin noch Benzoyl-l-argininamid.

Wird die als Ausgangsmaterial benutzte Leberzellensuspension mehrere Stunden bei p_H 3,1—3,5 auf 37° erwärmt, so wird das H. E. zerstört. Bei dieser Arbeitsweise bleibt jedoch eine zweite Proteinase unversehrt, die Gelatine, Clupein und Histon, nicht aber die vorgenannten Substrate des H. E. spaltet. Das Gelatine spaltende Enzym (G. E.), das frei von Peptidasen ist und Benzoyl-l-arginin nicht angreift, erfährt durch Cystein eine Wirkungssteigerung und wird von m/1000 Jodessigsäure völlig gehemmt. Sein Reaktionsoptimum liegt bei p_H 4,3. Vielleicht ist es noch nicht ganz rein, denn es spaltet auch Karbobenzoxy-glutamyl-tyrosin, und zwar ohne Beeinflussung durch SH-Verbindungen und Jodessigsäure. Trotzdem erscheint die Proteinasenatur des G. E. genügend gesichert, so daß mit dem gleichzeitigen Vorkommen zweier trennbarer Gewebsproteinasen gerechnet werden muß, deren Einstufung in die Bergmannsche Klassifizierung nicht möglich ist.
Sch.

Zülch, K. J., **Hirnödem und Hirnschwellung.** (Virchows Arch. **310**, 1, 1943.)

Das entzündliche Ödem sitzt hauptsächlich im zentralen, gefäßlosen Mark, das hämodynamische Ödem in der Rinde. Es wird zwar eine Unterscheidung gegenüber der Hirnschwellung versucht, jedoch zugegeben, daß sich bei beiden infolge der Verschiebungen von Wasser und Proteinen zwischen Zelle und Umgebung eine trockene, klebrige Schnittfläche ergibt.
R. E. Lg.

Koyenuma, N.-Tokio (z. Z. Berlin), **Beiträge zur Theorie der biologischen Strahlenwirkung.** (Z. Physik **120**, 185, 1943.)

Die Auswertung der auf vereinfachenden Voraussetzungen beruhenden klassischen Trefferformel führt zu Abweichungen von den experimentellen Ergebnissen, die unter Berücksichtigung der Variabilität der Zellempfindlichkeit bei der biologischen Strahlenwirkung erweiterte Theorie von Meissner gibt zwar eine bessere, aber noch nicht befriedigende Übereinstimmung. Verf. untersucht erweiterte Trefferformeln für Einzeller und Vielzeller unter besonderer Berücksichtigung der Zellempfindlichkeit und zeigt für die Versuche von Zuppinger (1928) an Askariseiern eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Als Ursache für die Abweichungen der Meissnerschen Theorie von diesen Experimenten wird vermutet, daß die Theorie nur für Einzeller gültig ist, die Askariseier aber vielzellig sind.
G. Haase.

Schmidt, W. J.-Gießen, **Neuere Anschauungen vom Bau des Zytoplasmas.** (Scientia **37**, 9, 1943.)

Viele Beobachtungen werden zur Stütze der Theorie angeführt, daß das Zytoplasma aus einem gelartigen, submikroskopischen Gerüst von Makromolekülen von Proteinen bestehe, zu denen die übrigen Bestandteile wie Lipoide und Fermente in einer geordneten Beziehung stehen. Die Lücken sind von Imbibitionswasser erfüllt. Bei dieser dreidimensionalen Vernetzung spielen neben den Seitenketten der Proteine auch die vielleicht andersartigen Haftpunkte im Sinne von Frey-Wyssling eine

Rolle. In der tierischen Zelle scheinen diese leichter zu lockern zu sein als bei der pflanzlichen. Solche teilweise und zeitweise Lockerung ist dann anzunehmen, wenn beim phagozytotischen Umfließen und bei anderen Gelegenheiten mit einem mehr flüssigen Zustand des Zytoplasmas gerechnet werden muß. Von dem Grad der Lockerung und Wiederbindung ist auch das plastische und elastische Verhalten abhängig. Die wichtigen eigenen polarisationsoptischen Beiträge zu dieser Deutung werden in Erinnerung gebracht. R. E. Lg.

Bennhold, H., und R. Schubert-Tübingen, **Über die Plasmaähnlichkeit des Peristons.** (Klin. Wschr. **23**, 30, 1944.)

Wie an den Albuminen oder Globulinen des Serums haften viele Stoffe auch an diesem Polyvinylpyolidon. Auch auf Traubenzucker, der im Serum frei bleibt, übt es Vehikelfunktion aus; ebenso auf Vitamin B_1 selbst, während im Serum nur dessen Oxydationsprodukt gebunden wird.

Die Serumeiweiße vermögen gröberdisperse Farbstoffe usw. so weit zu dispergieren, daß sie jetzt mit dem Eiweiß in eine Gelatinegallerte einzuwandern vermögen. Dieser „embatische Effekt" findet sich auch beim Periston für das sonst nicht diffundierende Kongorot. R. E. Lg.

Druckrey, **Die Stoffwechselvorgänge im Gewebe unter physiologischen und pathologischen Bedingungen.** (Klin. Wschr. **23**, 38, 1944.)

Während beim Ruhestoffwechsel eine vollständige Verbrennung stattfindet, ist sie beim mechanisch oder durch Entzündung geschädigten Gewebe trotz erhöhten Stoffwechsels unvollständig, so daß saure Schlacken übrigbleiben. Das gilt auch für Kaltblüter. Bei unbefruchteten Seeigeln wird durch diese Säuren eine beginnende Zellteilung angeregt. Die Vorgänge sind denen bei natürlicher Befruchtung sehr ähnlich. Im Gegensatz zum Ruhestoffwechsel braucht der Erregungsstoffwechsel Kalium, das mit dem Kohlehydratstoffwechsel verknüpft ist. Die diuretische Wirkung des Kaliums hängt damit zusammen, daß die sauren Schlacken osmotisch viel wirksamer sind als die des Ruhestoffwechsels.

[Entzündung bedeutet sonst schon vorhandene Säuerung. Wenn man Entzündungsbereitschaft durch eine Permeabilitätserhöhung deutet, so schafft das eine Brücke zu der mechanischen Schädigung. — Bei den Beziehungen zwischen unvollständiger Oxydation und Säurebildung ist zu beachten, daß Säuerung gewöhnlich die Oxydation organischer Verbindungen hemmt. Ref.] R. E. Lg.

VII. Technische Kolloidforschung

a) Aerosole, Staub, Entstaubung.

Heine, W.-Gelsenkirchen, **Beobachtungen und experimentelle Untersuchungen über Manganvergiftungen und „Manganpneumonien".** (Z. Hyg. Infekt.-Krankh. **125**, 3, 1943.)

Giftwirkungen von zerstäubten Manganoxyden waren schon seit 1837 durch Couper bekannt. Daß auch das Metall als Ferromanganstaub diese Wirkung haben könne, wird hier nach Befunden an Menschen und Tieren nachgewiesen. Aber die vermutete verstärkte Neigung zu Pneumonie ist nicht vorhanden. R. E. Lg.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Endell, K., und G. Hendricks-Charlottenburg, **Beeinflussung des Flüssigkeitsgrades und der elektrischen Leitfähigkeit des Portlandzement-Klinkerglases im Temperaturbereich von 1300—1450° C durch Flußmittel (Metalloxyde und Salze) sowie seine technische Bedeutung.** (Zement **31**, 367, 1942.)

Endell hatte 1914 auf die bewußte Festlegung von Ungleichgewichten beim Zementbrennen, d. h. auf die glasigen Restschmelzen neben den kristallisierten Klinkermineralien hingewiesen. Der Flüssigkeitsgrad des Glasigen ist von Einfluß auf die chemischen Vorgänge der Sinterung. Fe_2O_3 oder MnO setzen zwar die Sintertemperatur stark herab, beeinflussen aber kaum die Länge des Temperaturbereichs vom flüssigen über den teigigen zum festen Zustand. Dieser teigige Zustand stört sehr den Brennvorgang durch übertriebenen Ansatz. Der die Kristallisation fördernde Flußspat verringert dagegen stark die Länge des teigigen Zustandes. Vielleicht kann dieser Vorteil auch durch Zusatz von Sodaschlacke der Eisenhütten erreicht werden. R. E. Lg.

Schumann, Th.-Minden, **Terra sigillata und die Schwarz-Rot-Malerei der Griechen.** (Chemiker-Ztg. **68**, 32, 1944.)

Man stellt durch Zusatz von 0,4 Proz. NaOH und gegebenenfalls außerdem einigen Kolloiden einen allerfeinsten Tonschlicker her, aus dem alle gröber dispersen und artfremden Bestandteile sich absetzen. Im Altertum verwandte man hierzu das K_2CO_3 der Holzasche. Der Schlicker hat einen Tongehalt von 70 Proz. Die in Schwebe bleibenden Tonteilchen sind von der Größenordnung von Bakterien. Übergießt man das Tongefäß mit einem solchen Schlicker, so erhält es eine matt glänzende Oberfläche. Ein Rohton mit 8 Proz. Fe_2O_3 liefert nach dem beschriebenen Absetzen einen Trockenrückstand von 11 Proz. Fe_2O_3, und beim Brennen auf 900° erhält man einen Tonscherben von leuchtend sattem Rot genau wie bei den altrömischen Gefäßen. Je länger man absitzen läßt, um so feiner ist der in Schwebe bleibende Schlicker. Mit einem solchen arbeiteten die Griechen. Im reduzierenden Feuer bildet sich das schwarze Fe_3O_4. Nach Beschreibung der antiken Öfen ist der Vorgang der griechischen Schwarz-Rot-Technik so dargestellt, daß zunächst auf den Scherben eine Lasurschicht etwas gröberen Korns in äußerster Dünnheit aufgetragen wurde, darauf die Malerei für die schwarzen Flächen aus allerfeinstem Tonbrei mit Pottaschezusatz. Der Brand erfolgte zuerst reduzierend durch Einlegen von nassem Holz in den einen Brandkanal bei Luftausschluß, nachdem man vorher auf über 900° erhitzt hatte. So gelangte man zu sattem Schwarz auf mattem Rot. Zuletzt wurde wieder oxydierend gebrannt und die Lasur in leuchtendes Rot überführt. Pr.

e) Färberei.

Wagner, H.-Stuttgart, **Die chemischen und physikalischen Grundlagen der Holzbehandlung.** (Farben-Ztg. **48**, 61, 1943.)

Wässerige Anstrichstoffe und die nicht ausgesprochen elastischen, festgebundenen Emulsionsanstriche auf den zum Bauwerk benutzten Nadelhölzern platzen gewöhnlich auf den Spätholzzonen bald ab. Denn letztere sind nicht nur engporiger als die Frühholzzonen, sondern durch hohen Harzgehalt auch weniger benetzbar. Neben Grundierungen, welche diese Schwierigkeiten beseitigen können, wird wieder auf die Wasser-in-Öl-Emulsionen hingewiesen, die sich auch aus ölfreien Werkstoffen herstellen lassen. R. E. Lg.

g) Kautschukchemie.

Mackay, J. G., J. G. Anderson und E. R. Gardner, **Hystereseprüfung an Autoreifenkautschuk.** (Rubber Chem. Technol. **14**, 421, 1941.)

Die Messung wurde mit dem Goodrich-Flexometer vorgenommen, das mit einer Genauigkeit von 1 Proz. arbeitet. Bei konstant gehaltener Vulkanisationsdauer ist die Temperaturerhöhung in der Probe von der Belastung, Biegehäufigkeit und Länge des Schlages abhängig. Eine Frequenzverminderung von 1400 auf 830 läßt die durch verschiedene Vulkanisationsdauer bewirkten Unterschiede stärker hervortreten, bei weiterem Absinken auf 685 Wechsel beginnen sie wieder zu verschwinden. Ein geringer Schwefel- und hoher Beschleunigergehalt verhindert eine Temperaturerhöhung, Biegefestigkeitsantioxydationsmittel zeigen gegenüber normalen Antioxydantien keine Verbesserung, auch setzt eine Wärmebehandlung der Ruß-Kautschukmischung vor der Verarbeitung die Wärmeerzeugung herab, während die gleiche Behandlung nach der Vulkanisation den entgegengesetzten Einfluß ausübt.

H.-J. Orthmann.

Waring, J. R. S., **Elektrische Untersuchung der Kautschukvulkanisation.** (Rubber Chem. Technol. **14**, 449, 1941.)

Der Kautschuk wird zwischen 2 als Elektroden wirkende Metallplatten in die Presse gelegt. Unter der einen Platte befindet sich eine Thermolötstelle, die es ermöglicht, den Temperaturverlauf der Probe genau zu verfolgen. Die DK sowie der Verlustwinkel haben ihr Maximum bei einem Schwefelgehalt von 12 Proz. Ebenfalls steigen sie mit der Vulkanisationsdauer. Die anderen Kurven zeigen die Abhängigkeit des Verlustfaktors, des Wirbelstromverlustes von der Vulkanisationstemperatur. Da Kautschuk durch Rußzusatz elektrisch leitend gemacht werden kann, wird die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Ruß- und Schwefelmenge, sowie der Vulkanisationstemperatur bestimmt. H.-J. Orthmann.

Weaver, J. V., **Bestimmung des Scorching von Kautschuk und Neopren mit Hilfe des Mooney Plastometers.** (Rubber Chem. Technol. **14**, 458, 1941.)

Die 0,64 cm dicke Probe mit einer Fläche von 13 qcm wird in die bereits auf 118° C vorgewärmte Form gelegt. Nach dem Schließen der Form wird der Motor nach 1 Minute angestellt und mit Hilfe einer Stoppuhr die Plastimeter-Zeitkurve aufgenommen. Auf diese Weise wurde der Einfluß von Beschleunigern, Verzögerern und Mischungen beider untersucht und die Abhängigkeit des „Scorching" von der Vulkanisationsdauer gemessen. H.-J. Orthmann.

Gardner, E. R., **Die den T-50-Wert des Kautschuks bestimmenden Faktoren.** (Rubber Chem. Technol. **14**, 501, 1941.)

Das vulkanisierte Probestück wird bei —70° C eingefroren und in einem Azetonkältebad langsam aufgetaut. Die Temperatur, bei der die Kautschukelastizität erneut auftritt, ist als T-50-Wert definiert worden. Es werden nun folgende, das Ergebnis beeinflussende Faktoren gemessen: Reckdauer, Gefrierdauer, Einfriertemperatur, Dehnung, Schwefelgehalt, Mastifikationsdauer, Weichmacher und Füllstoffzusatz untersucht und die gefundenen Werte in Kurven dargestellt. H.-J. Orthmann.

Anonym, **Die Kautschukverfestigende Wirkung von Mapico 297.** (Rubber Age **49**, 2, 1941).

Die Form dieses von der Columbian Carbon hergestellten roten Eisenoxydes ist kreisförmig und sein Durchmesser beträgt, wie aus Ultramikroskopaufnahmen hervorgeht rund 60 mμ, also rund doppelt soviel wie von Aktivkohle. Die Kautschukverfestigende Wirkung, die aus diesem Grunde angenommen wurde, ist auch durch das Experiment bestätigt worden. H.-J. Orthmann.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Schwarz, G., und B. Hagemann-Kiel, **Zur Beurteilung von Pergamentpapier.** (Molkerei-Ztg. **1942**, Nr. 4b.)

Untersuchungen an 186 Pergamentpapieren, welche in der Milchindustrie Verwendung finden sollten. Die unbedingt notwendige Fettdichtigkeit kann auch mit den jetzigen Mitteln noch erreicht werden. Die gewünschte Elastizität bzw. Dehnung wird meist durch eine Nachpräparation mit Salzlösungen, Glyzerin oder Zucker erreicht. Der Gehalt an Zucker sollte 4 Proz. nicht übersteigen, weil er das Wachstum von Kleinlebewesen zu sehr fördert. Spuren von Fe oder Cu können das Verderben von Fetten katalytisch fördern. R. E. Lg.

Boyer, V., **Lignin in seiner industriellen Verwertung.** (Rev. Produits chim. **45**, 121, 138, 1942.)

Zusammenfassung des Schrifttums auch über die mehr kolloidchemischen Verwendungen: Durch Kondensation mit Phenol, Furfurol usw. Herstellung von Preßmassen. Bei der Verkohlung entstehen phenolreiche Teere neben Aktivkohle. Verwendung bei der Herstellung von Waschpulvern, insektiziden Mitteln, Gerbstoffen, Akkumulatorplatten, bei Brikettierungen und der Zementabbindung, als Emulgiermittel usw. R. E. Lg.

Gärtner, G.-Dresden, **Die Bedeutung der Holzschliffherstellung für die Forstwirtschaft.** (Papierfabrikant, Wbl. Papierfabrikat. **1944**, 79.)

Anfang des vorigen Jahrhunderts hatte man die geregelte Forstwirtschaft eingeführt, weil die bisherige planlose Waldwirtschaft einen Mangel an Bau- und Brennholz zu bringen drohte. Da dann die Steinkohle das Brennholz immer mehr verdrängte, kamen die Forstbesitzer in Verlegenheit. Als Friedrich Gottlob Keller vor 100 Jahren durch ein Wespennetz zur Herstellung von Holzschliff für die Papierfabrikation angeregt wurde, brachte das einen gründlichen Wandel in der finanziellen Bedeutung der Forstwirtschaft. Auch die großen Fichtenpflanzungen lohnten sich. Auch die neuen Holzverwertungen der letzten Jahre belehren den Forstmann, daß er nicht die zur Zeit weniger brauchbaren Holzarten ganz beseitigen soll. (Das ganze Heft 3 behandelt in verschiedenen Aufsätzen nur den Holzschliff.) R. E. Lg.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Asinger, F.-Leuna, **Über die Zusammensetzung der Halogenierungsprodukte der höhermolekularen Kohlenwasserstoffe.** (Ber. Dtsch. chem. Ges. **75**, 668, 1942.)

Auf Grund umfangreichen Versuchsmaterials hatten H. B. Hass und Mitarbeiter festgestellt, daß sich bei der Monochlorierung gasförmiger Kohlenwasserstoffe unter Normalbedingungen die Substitutionsgeschwindigkeit bei primären, sekundären und tertiären Wasserstoffatomen verhält wie 1:3,25:4,43. Über die Halogensubstitutionsprodukte der höhermolekularen, geradkettigen aliphatischen Kohlenwasserstoffe und die Verteilung der einzelnen isomeren

Monosubstitutionsprodukte war bisher nichts bekannt, da es bisher nicht möglich war, die Produkte zu analysieren. Verf. chlorierte Dodekan und Hexadekan bis zu einem 50proz. Umsatz, um möglichst nur Monohalogenderivate zu erhalten, diese wurden im Vakuum rektifiziert und mit Silberstearat dechloriert. Das Olefingemisch wurde ozonisiert und das Ozonid in alkalischer Suspension von Silberoxyd oxydativ zu Säuren aufgespalten, diese wurden in möglichst enge Fraktionen auseinanderdestilliert und die Säurezahl bestimmt. Nach der Mischungsregel wurde die Säuremenge berechnet. Dividiert man die Säuremenge durch das Mol.-Gewicht der betreffenden Säure, so wurde praktisch der gleiche Quotient gefunden.

Es konnte gefunden werden, daß das Verhältnis der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten von primärem : sekundärem Wasserstoffatom wie 1:3,25 ist, es entstehen beim n-Dodekan 8,5 Mol.-Proz., beim n-Hexadekan 6,2 Mol.-Proz. endständige Chloride. Im übrigen bildeten sich äquimolare Gemische aller theoretisch möglichen isomeren Monochloride, d. h. alle Methylengruppen werden gleich schnell chloriert. An keiner Stelle des Moleküls trat Substitutionshemmung oder -begünstigung ein. Weder Katalysatoren noch ultraviolettes Licht oder Anwendung verschiedener Temperaturen bewirkte eine andere Verteilung der Isomeren. Beim n-Dodekan sind je 18,6 Mol.-Proz. Chlor am Kohlenstoffatom 2, 3, 4, 5 und 6, beim n-Hexadekan je 13,4 Mol.-Proz. am Kohlenstoffatom 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8 gebunden.

Verf. nimmt an, daß die Paraffinoxydation nach ähnlichen statistischen Gesetzmäßigkeiten verläuft. Der Befund, daß das Endergebnis der statistisch verlaufenden Oxydation mehr niedermolekulare Fettsäuren zeigt, ist durch nachträgliche Weiteroxydation der höhermolekularen Säuren zu erklären.

Auch bei der Dehydrierung höhermolekularer Kohlenwasserstoffe scheint sich ein praktisch äquimolekulares Gemisch der einzelnen theoretischen Olefine zu bilden. Die Lösung der C—H-Bindung erfordert bei allen Methylengruppen den gleichen Energiebetrag, etwa 93 kcal. W. G. Be.

Heß, K.-Berlin-Dahlem, **Die röntgenographische und viskosimetrische Untersuchung von Seifenlösungen.** (Fette u. Seifen **49**, 81, 1942.)

Es wird zunächst ein Überblick über die Entwicklung der Vorstellungen über den Aufbau von Seifenlösungen gegeben, bevor die Röntgenmethode bei den Lösungen eingeführt wurde. Von dem Verf. war schon früher gezeigt worden, daß im Röntgendiagramm von Seifenlösungen neben einer von der Kettenlänge der Seife unabhängigen Interferenz Js (Seitenabstand der Fettsäureketten, wobei der zugehörige Netzebenenabstand d = 4,5 Å beträgt) eine zweite, jedoch von der Seifenkettenlänge abhängige, Interferenz I_1 bei weitem Abstand im Präparat-Film auftritt.

Aus den Röntgeninterferenzen läßt sich erkennen, daß die Seifenmizelle einen gittermäßigen Aufbau besitzt, der aber auf gewisse Konzentrationsbereiche beschränkt ist. Verf. nennt diesen Bereich die „röntgenographische Mizellbildungskonzentration" (c_k-röntg.), die mit der kritischen Konzentration der Mizellbildung nicht zusammenfällt. Stauff hatte bereits früher die Existenz verschiedener Mizellarten in Seifenlösungen bewiesen, danach sollen sich oberhalb c_k (krit. Konz. der Mizellbildung) zunächst Kleinmizellen bilden, die keine Röntgeninterferenzen geben, während oberhalb c_k-röntg. größere kolloide Teilchen entstehen, die er Großmizellen nennt. Mizellen sind übrigens nur in wässeriger Lösung beständig, während die Seifen in organischen Lösungsmitteln, z. B. in Alkohol, nur in molekulardisperser Form vorliegen.

Verf. untersucht die Abhängigkeit des Netzebenenabstandes von der Kettenlänge und von der Konzentration. Mit wachsender Kettenlänge wird eine Zunahme des Abstandes der Netzebenen und der Menge an eingebautem Wasser in der Mizelle beobachtet. Ferner konnte eine lineare Abhängigkeit von d_1 von der Konzentration beobachtet werden.

Beim Zusatz von Benzol zu Seifenlösungen, ändert sich die Viskosität der Lösung, röntgenographisch konnte eine Gitteraufweitung gefunden werden, das Benzol wird von der Mizelle aufgenommen. Auch durch Zusatz von KOH ändert sich die Viskosität erheblich, der Netzebenenabstand dagegen wird nur gering verändert, und zwar etwas verringert, durch Kalilauge wird wahrscheinlich Wasser aus den Mizellen entfernt, also ein Solvatationseffekt.

Die Fließkurve läßt erkennen, daß Kaliumlaurat-Lösungen bei Gegenwart von KOH strukturviskos sind, das ist ein Beweis für die anisodiametrische Form der Seifenmizelle.

Bei Seifen gibt es also in Abhängigkeit von der Konzentration vier Lösungszustände: 1. Im Gebiete niedrigster Konzentration, Einfachionen bzw. -moleküle; 2. den Zustand der Kleinmizellen, wahrscheinlich bestehend aus molekularen Schichten von Doppelmolekülen, im Gebiete zwischen c_k und c_k-röntg.; 3. im Gebiet > c_k-röntg. Großmizellen mit gittermäßigem dreidimensionalem Aufbau, und 4. den Zustand der aggregierten Großmizelle, z. B. beim Kaliumlaurat Übergang von der ursprünglichen Großmizelle in eine isodiametrische Form. W. G. Be.

Hintze, O. E.-Darmstadt-Eberstadt, **Über die Wasseraufnahme von Anstrichschichten in Abhängigkeit vom Pigmentgehalt.** (Fette u. Seifen **49**, 332, 1942.)

Bei Lackkörpern aus Polyakrylsäureestern oder deren Mischpolymerisaten stieg die Quellfähigkeit des Films bei dreimaliger, je achttägiger Behandlung mit destilliertem Wasser zunächst mit der Pigmentmenge (künstliches Eisenoxydrot), so lange der Glanz der Überzüge noch nicht merklich vermindert wird. Darüber hinaus nimmt die Quellung zunächst stark ab. Nach Durchlaufen eines Minimumbereichs erfolgt wieder ein Anstieg, der darauf hindeutet, daß die Schichten jetzt überpigmentiert sind.

Die Angaben über die Quellungsverhältnisse von trocknenden Ölen, Öllacken, Alkylharzen, Zelluloseestern und -äthern, Chlorkautschuk, hydriertem Kautschuk, Polyvinylestern und -äthern sowie Bitumen bei steigendem Pigmentgehalt sind derart reichhaltig, daß nur eine kleine Probe daraus wiedergegeben werden kann.

Fast keine Beeinflussung durch die Pigmentmenge zeigt sich bei Holzölstandöl. Bei Leinöl ist in Rechnung gesetzt, daß es bei der Verfilmung wasserlösliche und stark hydrophile Abbaustoffe bildet. Harzzusätze, die oft zur Verkürzung der Trockenzeit und zur Erhöhung von Härte und Glanz der Alkydüberzüge gemacht werden, vermindern nicht immer die Quellbarkeit, sondern können sie sogar erhöhen. Eine Zugabe von Nitrozellulose bringt hier aber immer Verminderung der Quellbarkeit. Die an sich geringe Quellbarkeit wird fast nicht verändert. Bei einem Harnstoffharz fiel die Quellbarkeit so wie beim Leinöl kontinuierlich mit steigendem Pigment. Zusatz eines Alkydharzes oder Polyakrylsäureesters erhöht zwar das Pigmentbindevermögen des Chlorkautschuks, erhöht aber auch seine Quellbarkeit. Während Nitro-

zellulose und Polyvinylchlorid, also Ester anorganischer Säuren, sich unabhängig von der Pigmentmenge mit etwa den gleichen Wassermengen wie die pigmentfreien Lackkörper sättigen, unterliegen die Essigsäureester der Polyvinylalkohole und der Zellulose bei Gegenwart bestimmter Mengen an Körperfarben einer gesteigerten Quellbarkeit. Ein Hochvakuumbitumen quillt stärker als Nitrozellulose und ist abhängig vom Pigmentgehalt. R. E. Lg.

m) Nahrungsmittelchemie.

Mattig, G., und R. Jäger-Frankfurt a. M., **Netzmittel und Paradental-Schäden.** (Klin. Wschr. **22**, 748, 1943.)

Zahnpflegemittel enthalten jetzt vielfach Netzmittel wie Fettalkoholsulfonate. Fettsäurekondensationsprodukte, alkylierte Naphthalinsulfonsäuren oder ätherische Öle, die nach den Feststellungen von R. Jäger die Haut zur schuppigen Aufrauhung bringen. In ähnlicher Weise wirken sie auch auf die Schleimhaut des Mundes. Infolge dieser Dispergierung bietet die Schleimhaut den pathogenen Mikroorganismen einen besseren Nährboden und es kann leicht zu einer marginalen Gingivitis kommen. Zur Verhinderung solcher Schäden kommen die Stoffe in Betracht, welche R. Jäger zur Verhütung der Netzmittelschäden der Haut eingeführt hat. R. E. Lg.

Reinhold, J., H. Luca und R. v. Veh, **Ein Beitrag zur Frage des Hartkochens naturgesäuerter Gemüse.** (Gartenbauwiss. **18**, 1, 1943.)

Die bei alten Bohnen mikroskopisch erkennbare Plasmaschrumpfung kann auch bei jungen Bohnen durch unzweckmäßige Kochung eintreten und damit ein Hartwerden herbeiführen. Auch längere Kochdauer hilft dann nicht, wohl aber Vorblanchieren. Bei jungen Möhren trat die Plasmaschrumpfung nicht ein. R. E. Lg.

Awe, W.-Breslau, **Über Bade-Emulsionen und Kolloidbäder, I.** (Pharmaz. Ind. **10**, 131, 1943.)

Zusammenfassung eines Teils des Schrifttums über die Bedeutung des kolloiden Anteils in natürlichen und künstlichen Schwefelbädern. Zur Prüfung werden die Zsigmondyschen Ultrafilter empfohlen. R. E. Lg.

Heupke, W., M. Wenzel und R. Völker-Frankfurt a. M., **Über die Beeinflussung des Kochgutes durch Mineralsalze und über die Härtung der Hülsenfrüchte in kalkhaltigem Wasser.** (Volksernähr. Kochwiss. **19**, 42, 1944.)

Das Weichwerden z. B. getrockneter Hülsenfrüchte beim Kochen beruht nicht auf einer Sprengung der Zellmembranen. Denn diese bleiben uneröffnet. Es handelt sich vielmehr um eine Quellung und teilweise Lösung der die Zellen verkittenden Pektine. Das Hartbleiben beim Kochen in hartem Wasser beruht wohl kaum auf Bildung schlechtquellender Verbindungen von Eiweißen mit den Kalksalzen, sondern auf der Bildung von solchen mit den Pektinen. R. E. Lg.

n) Wasser.

Haupt, H.-Bautzen, **Abwasserfragen in der Papier- und Zellstoffindustrie.** (Papierfabr., Wbl. Papierfabrikat. **1943**, 16).

Kolloide und totgemahlene Fasern, ferner das als Füllstoff verwandte Kaolin gelangen hauptsächlich bei der Verarbeitung von Altpapier zu Packpapier und Pappe in die Abwässer. Sie können bis auf 10 Kilometer den Fluß so sehr trüben, daß die zur Selbstreinigung notwendigen Algen nicht gedeihen. Werden stehende Gewässer durchlaufen, so bringt die Methangärung des abgesetzten Schlammes namentlich im Sommer weitere Beschwerden. — Neben dem Zusatz von richtig dosierter Kalkmilch, von Alaun- und Eisensalzen wird hauptsächlich empfohlen, die Abwässer im Kreislauf immer wieder über die Papiermaschine laufen zu lassen R. E. Lg.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Lampitt, L. H., C. H. F. Fuller und N. Goldenberg, **Die Fraktionierung von Weizenstärke. I. Das Mahlen.** (J. Soc. chem. Ind. London **60**, 1, 1941.)

Durch langes Mahlen in einer Kugelmühle wird nicht nur das Korn zerkleinert, sondern auch die Molekel depolymerisiert. 2000 Stunden gemahlene Stärke ist vollkommen wasserlöslich, jedoch zeigt sie noch nach 4000 Stunden sämtliche Stärkeeigenschaften. Die 12 Aufnahmen sind von bis zu 500 Stunden gemahlener Stärke in Wasser und Paraffin als Trägerflüssigkeit. H.-J. Orthmann.

Lampitt, L. H., C. H. F. Fuller und N. Goldenberg, **Die Fraktionierung von Weizenstärke. II. Das Reduktionsvermögen der Stärkefraktionen.** (J. Soc. chem. Ind. London **60**, 25, 1941.)

Ungemahlene Stärke enthält rund 1 Proz. niedermolekulare Substanz, das bei der Bewertung des Reduktionsvermögens in Betracht gezogen werden muß. Das neu bestimmte Molekulargewicht kaltwasserlöslicher Stärke liegt bei etwa 33000 bei Beginn und 6700 nach Ende eines 4000stündigen Mahlens. Die Werte für den heißwasserlöslichen Anteil liegen bei 60000 und 27400 bei 470stündigem Mahlen. H.-J. Orthmann.

Ingleson, H., und W. H. Sullivan, **Basenaustauscher aus britischen Rohstoffen.** (J. Soc. chem. Ind. London **60**, 11, 1941.)

Aus den experimentellen Ergebnissen zeigt sich, daß die heimischen Glauconite und Fullererden den eingeführten an Wirksamkeit entsprechen. Im einzelnen wurden je 100 kg Basenaustauscher gefunden: Fullererde 0,87 kg, Glauconitsand 0,35 kg absorbierten Kalziumoxyds. H.-J. Orthmann.

p) Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.

Ciaccio, G., **Untersuchungen über die histochemische Bedeutung und Funktion der interfibrillären Granulationen (JEQ) der gestreiften Muskelfaser der Artropoden und Vertebraten.** (Z. Zellforschg **31**, 549, 1941.)

Die mit $AgNO_3$ und nachfolgender Vergoldung sichtbar gemachten Netze scheinen zum Golgischen Binnenapparat zu gehören. Die Ag-Speicherung scheint durch Lipophanerose bedingt zu sein. R. E. Lg.

Kögel, G.-Karlsruhe, **Die Innenfärbung durch Metallreduktion.** (Z. wiss. Mikroskopie **58**, 218, 1942.)

Tränkung des Gewebes mit Hydrochinon, Metol oder einer anderen Entwicklerlösung. Bei der nachfolgenden Tränkung mit Uranylferrizyanid wird dieses an bestimmten Gewebeteilen als Ferrozyanid ausgeschieden. In entsprechender Weise gelingen auch Imprägnationen mit Cu, Ni, Co, Pb usw., welche auch für die Elektronenmikroskopie von Bedeutung sind. R. E. Lg.

Bücherbesprechungen.

Lehrbuch der Experimentalphysik zum Gebrauch bei akademischen Vorlesungen und zum Selbststudium. Von Prof. Dr. L. Bergmann und Prof. Dr. Cl. Schaefer. I. Band: Mechanik — Akustik — Wärmelehre. Gr.-8°. VIII, 622 Seiten, mit 643 Abb. (Berlin 1943, Walter de Gruyter.) Preis geb. RM 15.—.

Das vorliegende Werk stellt den Niederschlag der jahrelangen Vorlesungserfahrungen, namentlich des einen der beiden Verfasser, dar. Wir können ihm und seinem bewährten Schüler nicht genug dafür dankbar sein, daß sie sich trotz der starken Arbeitsbelastung der Gegenwart der Mühe unterzogen haben, ihre reichen Erfahrungen niederzulegen. Wie die bekannte „Einführung in die Theoretische Physik" des einen der Verfasser weist auch das vorliegende Lehrbuch der Experimentalphysik den Vorzug auf, zu jenen kritischen Fragen eindeutig Stellung zu nehmen, die jeden Physiker einmal bewegen, und welche fast in allen Lehrbüchern mit Eleganz umgangen werden. Diese Klarheit fließt aus einer souveränen Beherrschung des Stoffes und begründet einen festen eindeutigen Standpunkt. Zum Wesen des Kausalitätsprinzips und der aprioristischen Anschauungsformen von Raum und Zeit wird bereits in der Einleitung in erfreulich offener, allen spekulativen Betrachtungen abholder Weise Stellung genommen. In wenigen Worten erfährt der Leser nebenher die Klärung des Konfliktes zwischen Goethe und Newton über das Wesen des Lichtes. Und so wie an dieser Stelle finden wir über das ganze Werk verstreut sehr oft in kleingedruckten Abschnitten gleich Perlen in einer Muschel die Antwort auf besonders kritische Fragen, welche man in den meisten Lehrbüchern vergeblich sucht: die Versuche über die unmittelbare Messung der Trägheitskräfte (S. 55), die Ausführungen über das Gleichgewicht von Systemen mit lockeren Gelenken (S. 127), die Erzeugung mechanischer Kippschwingungen (S. 147), die eingehende Behandlung der elastischen Hysteresis (S. 211), den schönen Versuch mit dem Behnschen Rohr (S. 243), das ausführliche Eingehen auf die Erzeugung und das Verhalten von Wirbelringen (S. 278), die Fragen der Grenzflächenvorgänge (S. 320), die besonders den Kolloidchemiker interessieren, die Erwähnung der Liesegangschen Ringe (S. 327) und der noch ungeklärten Oxydationsvorgänge bei der Einwirkung von Ultraschall auf Flüssigkeiten (S. 434), die besonders schöne und klare Einführung des Temperaturbegriffes (S. 451), welche immer wieder bei der Behandlung der Wärmelehre gedankliche Schwierigkeiten bereitet. Sehr zu begrüßen ist auch die Stellungnahme zu den Verdiensten Mayers und von Helmholtzs um die Begründung des Energieprinzips (S. 490), welche anläßlich der Behandlung des ersten Hauptsatzes gebracht wird. Ebenso erfahren der zweite Hauptsatz und der Entropiebegriff eine klare und eindeutige Begründung (S. 537). Ausführliche Betrachtungen über die Vorgänge bei Änderung der Aggregatzustände (S. 550—590) sowie über thermodynamische Maschinen (S. 594—606) und ein Ausblick auf die molekularkinetische Deutung des zweiten Hauptsatzes beschließen den ersten Band.

Es ist zu hoffen, daß im Interesse der deutschen Wissenschaft das Werk trotz der zeitbedingten Schwierigkeiten recht bald abgeschlossen vorliegt, denn es bietet nicht nur dem Anfänger eine vorzügliche Einführung in die Physik, sondern ist auch ein wertvolles Nachschlagewerk für alle diejenigen, die auf dem Gebiete der Physik und ihren Grenzgebieten arbeiten und dabei auf grundsätzliche Fragen stoßen. Sie werden im vorliegenden Werk stets eine klare Beantwortung finden. Die Verfasser und den Verlag kann man zum Erscheinen des mit zahlreichen Abbildungen versehenen Werkes nur beglückwünschen.

Teichmann (Heidelberg/Würzburg).

Geschichte der organischen Chemie seit 1880. Von Paul Walden. 946 Seiten. (Berlin 1941, Julius Springer.) Preis geh. RM 63.—.

„Die Geschichte der Wissenschaft ist die Wissenschaft selbst." — In diesem Goetheschen Sinn enthält Waldens Buch — über das im Titel gegebene Versprechen hinaus — auch die Grundlagen der organischen Chemie selbst. Und gerade diese Einkleidung in die historische Form kann zum Beispiel einen Biologen, der bisher der Chemie ferner stand, das Eindringen in diese Wissenschaft erleichtern. Auch die Jahreszahl 1880 bedeutet keine unüberschreitbare Schranke. In den sehr vielen Fällen, wo es angebracht ist, wird viel weiter zurückgegriffen. Die Hauptberichtzeit hat Walden nicht nur mit erlebt, sondern vieles Geschichtswürdige zur Entwicklung beigetragen.

Auch dem Kolloidchemiker wird nicht nur vieles aus der Geschichte seines Fachs, sondern auch Waldens Einstellung zu wichtigen Teilen der Kolloidchemie als solcher vorgelegt. Mit Staudinger lehnt er den Begriff Mizelle für die Zellulose ab, weil hier Bindung durch Hauptvalenzen vorliegt. [Obgleich darauf aufmerksam gemacht werden kann, daß eine Zunahme von Störstellen, die bis zur Schwammbildung übergehen kann, die begriffliche Trennung immer schwerer macht.] Und wenn er mit Staudinger in einem Northrop-Virus mit dem Molekulargewicht von 400 Millionen einen Rekord erblickt, so übersieht er ein Wesentliches bei Staudinger. Hat nicht schon der kleinste sichtbare NaCl-Kristall, in dem der Zusammenhalt ja auch durch Hauptvalenzen erfolgt, ein noch sehr viel höheres sogenanntes „Molekulargewicht"? Das Wesentliche des Lebenden ist doch nicht die Fähigkeit zur Bildung so großer „Moleküle", sondern die bisher im Modellversuch noch nicht recht nachgeahmte Fähigkeit zur Halbierung, wenn etwa doppelte ursprüngliche Größe von Genen, Chromosomen, Kern usw. erreicht ist. Auch die Erreichung eines fast gleichen Polymerisationsgrades aller Zelluloseteilchen in einer bestimmten Pflanze bildet noch einen Gegensatz zu der Polydispersität der meisten technischen Polymerisationen und Kondensationen.

Sehr lehrreich für den Kolloidchemiker sind seine kritischen Bemerkungen zu den Adsorptionen bei den Fermentwirkungen. „Auch scheinbar neue Arbeitsmethoden haben oft eine recht lange Vergangenheit". Willstätters Verfahren (1922) benutzte schon der gleiche E. Brücke (1861), dessen grundlegende Kolloidvorstellungen von 1843 ich schon vor kurzem angeführt hatte, bei seiner Untersuchung des Pepsins. Auch Willstätters Eluierung wandte er schon an.

Bei den Mischkatalysatoren von Bosch und Mittasch zur Ammoniak-Synthese spricht er von einer „Tragik": Im Anschluß an Döbereiner (1824) hatte schon G. Magnus (1825) erkannt, daß die Tonerde durch Verhinderung des Zusammenschmelzens des Metalls wirksam ist. Und schon 1795 hatte der „Tobakpfeifenstiel" sich bei chemischen Umsetzungen ganz anders verhalten als eine Glasröhre.

Mit vielen Vorgängen betont auch Walden die sanften synthetischen Verfahren der Lebewesen gegenüber den gewaltsamen (mit hohen Temperaturen, Drucken usw.) der Technik und stellt erstere als Vorbild für die Technik hin. Als Grundlagen für solches Zusammenspielen vieler Katalysatoren sind auch seine

Bemerkungen über die Wirkungen der Einzelkatalysatoren wertvoll. Wenn Willstätter hier von einer Zusammensetzung des Ferment-„Moleküls" aus einer wirksamen Gruppe und einem kolloiden Träger spricht, so zeigt auch dieses wieder die Dehnbarkeit des Wertes „Molekül" und die Verwischbarkeit der Grenze gegenüber einem Mizell. Aber diese Begriffsbestimmungen mögen auch dem Kolloidchemiker gleichgültig sein, der sich an der Lösung des großen Problems beteiligt, das Döbereiner (1824) angeschnitten hatte, als er prüfte, ob „eine Wiederherstellung des Zuckers aus Alkohol und Kohlensäure" mit dem Platinkatalysator möglich sei.

R. E. Liesegang (Homburg v. d. H.).

Berichte des Kuratoriums der Forschungs- und Lehranstalt für das Buchgewerbe zu Leipzig. 1. Physik und Chemie des Flachdruckes von E. Rupp (März 1943). 2. Über die Anwendungsmöglichkeiten von Betonit und Netzmitteln für das graphische Gewerbe (Dezember 1943).

Die beiden in Form kleiner Bücher vorliegenden Berichte behandeln die Kolloidik sehr stark betreffende Vorgänge, die beim Druck und bei den für Druckpapier maßgebenden Fragen auftreten. Sie stellen Tätigkeitsberichte der Forschungs- und Lehranstalt für das Buchgewerbe dar, deren Eröffnung als neue Ausbildungsstätte für den buchgewerblichen Nachwuchs baldigst geplant ist, wie aus dem Vorwort des Vorsitzenden des Kuratoriums, des Herrn Oberbürgermeisters Freyberg, Leipzig, hervorgeht.

Das erste Heft über Physik und Chemie des Flachdrucks, verfaßt von E. Rupp, bringt nach einer allgemeinen Einführung in die notwendigen Grundlagen auf dem Gebiete der Molekularphysik und -chemie die Behandlung der Vorgänge beim Druck selbst. Die gegebene Erklärung für den Flachdruck beruht hiernach in maßgebendster Weise auf den Erscheinungen der Oberflächenspannung und Benetzung. Die sich beim Drucken abspielenden Vorgänge sind in anschaulicher und klarer Weise herausgearbeitet. Nicht einverstanden erklären kann man sich als Kolloidiker mit einigen Aussagen in dem Abschnitt über Kolloide selbst. Zum Beispiel ist nicht jede trübe Lösung eine kolloide Lösung und umgekehrt. Auch die Definition von Gel und Sol ist nicht in Ordnung.

Im zweiten Heft, an dem die verschiedenen Mitglieder des Forschungsausschusses mitgearbeitet haben, unter denen man prominente Fachleute von Hochschule und Praxis findet, werden Fragen des Papieres und der Druckfarben, sowie deren gegenseitige Abstimmung und Weiterentwicklung behandelt. Auch hierbei spielen fast ausschließlich ins Fachgebiet der Kolloidchemie und -physik schlagende Fragen eine maßgebende Rolle. Nach einführenden Kapiteln über Bentonit (K. Endell-Technische Hochschule Charlottenburg) und Netzmittel (W. Kling und H. Markert-Böhme Fettchemie, Chemnitz) werden die Fragen des Bentonits in der Papierfabrikation (E. Rupp-Bibliographisches Institut, Leipzig) und für die Papierveredlung (H. Erbring-Technische Hochschule München, H. Lehmann-Villeroy & Boch) behandelt. Einem Aufsatz von O. Mittelstaedt (Bibliographisches Institut Leipzig) über Kleben und Klebstoffe, in dem mit neu entwickelten Meßmethoden bisher noch wenig erforschte Probleme angeschnitten sind, folgen einige praktische Erörterungen über das Strecken von Buchbinderklebstoffen, über Buchdruckwasserfarben und über die Druckfarbenentfernung aus Papier (Rupp).

Man erkennt — vor allen Dingen aus diesem zweiten Heft — welche Fülle von Problemen hier für Wissenschaft und Praxis auftreten, die noch ihrer Lösung harren. Es eröffnet sich ein dankbares Arbeitsfeld, zu dem man dem hier zusammengetretenen Wissenschaftlerkreis für seine weiteren Forschungen nur Glück und Erfolg wünschen kann. Und man möchte eigentlich bedauern, daß die Hefte nicht im freien Handel zu erhalten sind[1]); denn sie könnten zu Anregungen und zu vielerlei Gedankenaustausch, trotz der hier spezielleren Probleme, unter Kolloidchemikern und -physikern führen.

F. H. Müller (Leipzig).

Organometallverbindungen. Die organische Synthese mit Hilfe von Organometallverbindungen. I. Teil: Organoverbindungen der Alkalimetalle. II. Teil: Organoverbindungen von Magnesium und Zink. Von Dr. phil. Franz Runge. VI, 738 Seiten. (Stuttgart 1944, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H.) Preis geb. RM 58.—.

Das vorliegende Buch ist die 2. Auflage der 1931 erschienenen Monographie „Organomagnesiumverbindungen". Wie der Untertitel andeutet, soll es zum Unterschied von dem bekannten grundlegenden Werk von E. Krause „Organometallverbindungen" mehr einen praktischen Zweck erfüllen, nämlich dem Chemiker einen Überblick über die umfangreichen Möglichkeiten geben, welche die Organometallverbindungen der Synthese bieten. Während früher die Magnesiumverbindungen auf diesem Gebiete das Feld beherrschten, sind in neuerer Zeit immer mehr auch die alkaliorganischen, insbesondere die Lithiumverbindungen mit Vorteil zur Synthese herangezogen worden. Es ist deshalb zu begrüßen, daß jetzt der Verfasser die Monographie um die alkaliorganischen Verbindungen erweitert hat. Auch sonst macht das Werk einen sehr gediegenen und brauchbaren Eindruck. Die Zahl der herangezogenen Schrifttumsstellen ist außerordentlich groß. Der Raumersparnis wegen wurde häufig die Tabellenform gewählt. An besonders wichtigen Stellen sind auch ausführliche Arbeitsvorschriften wiedergegeben. Das Buch wird zweifellos dem Synthetiker gute Dienste leisten.

W. Langenbeck (Dresden).

Randbedingte Kugelpackungen und Modellversuche zur Raumbeanspruchung von Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen. Von H. Harms und R. Grafe-Klapproth. (Nova Acta Leopoldina Bd. 13, Nr. 95.) 41 Seiten, mit 21 Abbildungen. (Halle/S. 1943, Verlag Deutsche Akademie der Naturforscher.) Preis RM 4.50.

Als Einführung zu einer theoretischen Behandlung des flüssigen Zustandes setzt sich die Arbeit mit der räumlichen Einordnung kugelförmig gedachter Flüssigkeitsmoleküle auseinander. Verfasser berechnen die unter Berücksichtigung der Raumbegrenzung (kubisch und zylindrisch) erhaltenen Raumerfüllungen kubischer und hexagonaler Kugelpackungen. In Modellversuchen werden die erhaltenen Werte geprüft. Experimentell bestimmte Volumendilatationen von Mischungen organischer Flüssigkeiten sind von den geometrisch bedingten Packungseffekten abhängig. Die Arbeit zeigt die brauchbare Anwendung der theoretischen und modellmäßigen Behandlung molekulartheoretischer Probleme, wie sie in ähnlicher Weise auch auf anderen Gebieten (Filtergeometrie, Pulverdispersoide) anwendbar ist.

Karl A. G. Meyer (Husum).

---

[1]) Man kann sie bei der Geschäftsstelle des Kuratoriums anfordern.

Grundlagen des chemischen Rechnens. (Die Lehrapotheke Band 8.) Von Dozent Dr. W. Poethke. Format 8°. 58 Seiten. (Dresden und Leipzig 1944, Theodor Steinkopff.) Preis kart. RM 2.80.

Das Buch bezweckt, den jungen Pharmazeuten während seiner Praktikantenzeit mit der Ausführung einfacher stöchiometrischer Rechnungen vertraut zu machen und erreicht diese Absicht mit großem pädagogischem Geschick. Es werden die Rechnungen an Beispielen erklärt, die dem für Pharmazeuten wichtigsten Buche, dem DAB., entnommen sind. Das Buch führt von der prozentualen Gehaltsbestimmung beginnend über die p_H-Bestimmung bis zur Methode der indirekten Analyse und wird in viel weiteren Kreisen als den ursprünglich in Betracht gezogenen mit Vorteil verwendet werden können. Zur Übung dienen 50 Aufgaben, deren Ergebnisse angegeben sind.

Für eine Neuauflage erscheint es wünschenswert, die beiden Beispiele für das Logarithmenrechnen mit vierstelligen Logarithmen statt mit fünfstelligen auszuführen, um den Schüler auf die ihm meist genügenden, viel bequemeren, vierstelligen Tafeln aufmerksam zu machen und so vor unnötiger und daher zeitverschwendender Genauigkeit zu bewahren.

H. Sirk (Wien).

Entfärbungs- und Klärmittel. Von Dr. W. R. Aehnelt. (Technische Fortschrittsberichte, Band 48.) 8°. XII, 250 Seiten, mit 39 Abbildungen. (Dresden 1944, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis brosch. RM 13.—, geb. RM 14.—.

Der Verfasser hat in einer umfangreichen, mit ca. 1000 Literaturstellen versehenen Arbeit die seit 1936 erschienene Fachliteratur auf dem Gebiete der Entfärbungs- und Klärmittel durchgesehen und in dankenswerter Weise manche Sondergebiete, die zum Teil nur aus gelegentlichen Hinweisen oder aus den sehr zahlreich erschienenen Patenten bekannt sind, zusammengefaßt. Damit werden viele Lücken geschlossen und der Leser erhält einen kritisch durchgesehenen Bericht über das weite Gebiet der Entfärbungs- und Klärmittel. Wir sehen hier, wie in zahlreichen anderen Gebieten, daß die wissenschaftliche Forschung Produkte aufbauen ließ, deren Charakter schon bei der Herstellung für den jeweils besonderen Verwendungszweck beeinflußt werden kann. — Die Anwendungsmöglichkeit der besprochenen Stoffe beschränkt sich auf die in flüssiger Phase, während Gas- und Dampfadsorbentien naturgemäß unberücksichtigt blieben. Dem allgemeinen Teil sind nur wenige Seiten gewidmet und der ganze Raum des aus beinahe 250 Seiten bestehenden Buches wird der Praxis zur Verfügung gestellt. Es würde den Rahmen der Besprechung weit überschreiten, wenn man alle darin aufgeführten Sondergebiete erwähnen wollte. Der Abschluß des Buches ist der Wiedergewinnung der Adsorptionsmittel gewidmet. Gerade in der heutigen Zeit der Verwendung aller nur anfallender Produkte nehmen Entfärbungs- und Klärmittel — man denke nur an die Zeit, da z. B. gebrauchte Schmieröle wegen starker Verschmutzung nicht mehr Verwendung finden konnten — eine ganz hervorragende Stelle ein. Wasser, viele Nahrungs- und Genußmittel werden veredelt und teilweise dadurch erst genießbar gemacht. — Man muß dem Verfasser, Herausgeber und dem Verlage Dank sagen, daß es ermöglicht werden konnte, auf einem so umfangreichen Sondergebiet dem darin arbeitenden Kollegen dieses Werk in die Hand zu geben. Aber auch dem außerhalb Stehenden kann das Lesen dieses Buches empfohlen werden; vielleicht lassen sich auch hier manche Brücken schlagen.

Ed. Baertich (Hamburg-Bgd.).

Die gärungschemischen Vorgänge im Hartkäse. Von Dr. H. Hostettler-Bern. 108 Seiten, mit 12 Abbildungen. (Bern 1944, Verlag Paul Haupt.) Preis Fr. 9.—.

Schon die Einleitung bildet nicht nur einen wichtigen Beitrag zu ihrer Geschichte, sondern auch zur kolloidchemischen Technik überhaupt. Die Verwendung gewisser Pflanzensäfte zum Gerinnen der Milch an Stelle des tierischen Labs wurde schon von Homer erwähnt. Die jetzt noch gültige Unterscheidung zwischen Hart- und Weichkäse machte schon das unter Nero geschriebene Werk von Columella. Der Neuzeit gehört die Unterscheidung von Lab und Pepsin an, die hohe Anreicherung von Lab durch Adsorption an Tonerdehydrat nach H. Lüers usw.

Die hohen Leistungen der milchwirtschaftlichen Bakteriologie werden anerkannt, aber es wird dann auf einen Mangel in der Durchforschung der chemisch-physiologischen Leistungen und stofflichen Umsetzungen der in Betracht kommenden Organismengruppen hingewiesen. Darüber wird viel Neues gebracht. Das kolloide Material als Nährboden spielt dabei eine große Rolle. Neben den Wuchsstoffen werden auch einige Antiwuchsstoffe behandelt, obgleich es sich bisher bei diesen nur um solche handelte, die in der Natur noch nicht nachgewiesen waren. Da Kongorot nur das Äußere der Bruchkörner rot färbt, konnte damit nachgewiesen werden, daß die normale Lochbildung nur zwischen den Bruchkörnern erfolgt. Bei zu rascher Gasentwicklung findet sie aber auch innerhalb derselben statt. Es ist vermutet worden, daß kleine verbliebene Luftreste als Keim für die Ansammlung größerer Gasmassen wirken. Auch die verschiedenen Reifungsarten mit Synärese usw. können für einen Kolloidforscher wichtig sein.

R. E. Liesegang (Bad Homburg v. d. H.).

Berichtigung

zur Arbeit „Zur Entwicklung der Übermikroskopie und über ihre Beziehungen zur Kolloidforschung" von E. Ruska in Kolloid-Z. **107**, 1 (1944).

1. In Fig. 3 beträgt der elektronenoptische Abbildungsmaßstab in Übereinstimmung mit dem Text 44000:1. Die Aufnahme wurde bei 75 kV auf Agfaplatte Spektral blau rapid gemacht.
2. In der Gleichung für $\frac{f}{d}$, auf Seite 7, beträgt der Zahlenfaktor 0,484.

Autoren-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 106 und 107*)
(1944)

O. = Originalabhandlung, R. = Referat, B. = Bücherbesprechung, P. B. = Patentbesprechung.
Die erste fette Zahl zeigt den Band (**106** oder **107**) an, die zweite die Seitenzahl.

Abderhalden, E., Physiologisches Praktikum, Teil I: Physiologisch-chemisches Praktikum. B. **106**, 80
Achilles, O., und E. Römer, Leistungssteigerung in Kunstharzpressereien. R. **106**, 77
Ackermann, A., Bildung organischer Substanz beim Lösen von Eisen. O. **106**, 150
Aehnelt, W. R., Entfärbungs- und Klärmittel. B. **107**, 222
Agahd, K., Benetzungs- und Saugfähigkeit von Zellstoffen und Papieren. R. **107**, 75
Agular, H., Einfluß des Trocknungsgrades und der Temperatur auf die Rückspannung bei Isolierstoffen. O. **107**, 205
Ahlström, L., s. H. v. Euler
Albers, H., F. Endter, W. Künzel, W. Schuler, Th. Weiß und H. Westlinning, Hämolytische Wirkung von Säuren und Basen. R. **106**, 156
— I. Pohl und A. Schneider, Modellversuche zum proteolytischen Eiweißabbau. R. **106**, 70
Amerongen, G. J. van, und R. Houwink, Arten der Schwefelbindung im vulkanisierten Kautschuk. R. **107**, 156
Andersen, J. G., s. J. G. Mackay
Ardenne, M. v., Elektronenmikrokinematographie mit dem Universal-Elektronenmikroskop. R. **106**, 153
Asinger, F., Zusammensetzung der Halogenierungsprodukte der höhermolekularen Kohlenwasserstoffe. R. **107**, 217
Astrup, T., S. Selso und M. Volkert, Bestimmung des Antithrombingehaltes im Blute. R. **107**, 154
Awe, W., Badeemulsionen und Kolloidbäder. R. **107**, 219

Balarew, D., Disperser Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung. O. **106**, 116
Bálint, P., und M. Bálint, Chemische Zusammensetzung der menschlichen Bluteiweißkörper: Blutproteine anämischer Kranker. R. **107**, 76
— — Chemische Zusammensetzung der Eiweißkörper des Bauchwassers. R. **107**, 76
Barg, T., Indifferenzstreifen der Characeen. R. **106**, 156
Bauer, K. F., „Silbergranula" im Zytoplasma. R. **106**, 227
Bayerle, H., s. R. Marx
Becker, E. A., Pigmentierung von Anstrichbindemitteln, besonders die Lithopone. R. **107**, 158
Beckh, R., Spanabhebende Bearbeitung von Plexiglas. R. **106**, 76
Behringer, H., Krötengifte. R. **106**, 155
Bennhold, H., und R. Schubert, Die Plasmaähnlichkeit des Peristons. R. **107**, 216
Berg, A., Lehre von der Faser als Form- und Funktionselement des Organismus. R. **106**, 153
Bergmann, L., und C. Schaefer, Lehrbuch der Experimentalphysik: Mechanik—Akustik—Wärmelehre. B. **107**, 220
Berkelbach, H., s. H. Kunst
Biebl, R., UV-Strahlenresistenz anthokyanhaltiger Zwiebelepidermiszellen. R. **106**, 223
Bikerman, J. J., Abhängigkeit der Haftfestigkeit der Klebstellen von ihrer Schichtdicke R **107**, 213
Blank, E., und R. Melville, Rezente und fossile Verwitterung der Gesteine innerhalb Deutschlands. R. **107**, 76
Blumenberg, W., Probleme der Virusforschung. R. **106**, 155
Blunck, R., Justus von Liebig. B. **106**, 80
Boersch, H., Ränder in elektronenmikroskopischen Abbildungen. O. **106**, 169
Borei, H., Spektralphotometrische Eisenbestimmung mit o-Phenantrolin und $\alpha\alpha'$-Dipyridyl. R **106**, 67
Born, H., Absorptionsmessungen im Ultraschallgebiet. R. **106**, 68
— H. J., H. A Timoféeff-Ressowsky und T. M. Wolf, Verteilung des Mn im tierischen Organismus mit $\frac{56}{25}$Mn als Indikator R **106**, 70
Borries, B v, und W. Glaser, Temperaturerhöhung der Objekte im Übermikroskop. O. **106**, 123
Boyer, F., s. A. Dobry
— V., Lignin in seiner industriellen Verwertung R. **107**, 217
Boyle, A. J., s. W. C. Knoblauch
Brandenburger, K., Energieersparnis in Kunstharzpressereien. R. **106**, 77
— Spritzpreßformen zur Herstellung langer Hülsen. R. **106**, 77
Brauckhoff, H., s. Th. Lochte
Brauer, P., und F. H. Müller, Gasadsorption an Kupferoxydul und dessen elektrische Eigenschaften. O. **107**, 129
Brecht, W., und E. Siebert, Beschreiben von Papier mit Tinte. R. **107**, 75
Brøndsted, H. V., Formbildungsprozesse bei einem sehr primitiven Metazoon. R. **106**, 155
Broser, W., K. Goldstein und H.-E. Krüger, Chemische Konstitution und Kolloidstruktur faserbildender vollsynthetischer Hochpolymerer: Molekülstruktur, Kolloidstruktur und physikalische Eigenschaften der mesomeren Kettenpolymeren. O. **106**, 187
Bujard, E., Was wissen wir von der Physiologie der Zellteilung? R. **106**, 221
Bujor, D. J., Elektronenmikroskopische Untersuchung von Montmorillonitbildung aus zersetztem Biotit. R. **106**, 221
Bünning, E., Physiologischer Mechanismus der endogenen Tagesrhythmik bei Pflanzen. R. **106**, 72
Burgeff, H., Problematik der Myrorhiza. R. **106**, 155
Bürki, E., s. A. E. Schmid

*) **Ein Generalregister für die Bände 51—100 befindet sich in Vorbereitung.**

Carrick, L. L., und L.W. Neumann, Schrumpfung von Farbfilmen. R. **107**, 152
Caspersson, T., s. I. Gresh
Christian, W., s. O.Warburg
Ciaccio, G., Histochemische Bedeutung und Funktion der interfibrillären Granulationen der gestreiften Muskelfaser der Artropoden und Vertebraten. R. **107**, 219
Cogger, R. N., und H. M. Merker, Bewertung von Filterhilfsstoffen. R. **107**, 78
Collander, R., H. Lönegren und E. Arhimo, Permeationsvermögen eines basischen Farbstoffes verglichen mit denjenigen einiger Anelektrolyte. R. **106**, 222
Correns, E., s. H. Dolmetsch
Crisan, C., s. I. Manta
Crossley, R. H., s. H. F. Palmer
Curran, H. A., Kriegsbedingte Austauschstoffe in Kautschukmischungen. R. **106**, 74

Dagys, J., und O. Kaikaryté, Einfluß der Azidität auf Wachstum und Giftempfindlichkeit des Pilzes Absidia orchidis. R. **107**, 155
Damköhler, G., s. A. Sander
Dannenberg, H., s. G. Schramm
Darge, I., s. M. Goehring
Dauvillier, A., Die Harzderivate von Akrylaten. R. **106**, 75
Dawson, T. R., und J. R. Scott, Verwendbarkeit von Regenerativkautschuk in Reifen- und Schuhmischungen. R. **106**, 75
Delarozière, F., Die aliphatischen Sulfonate und ihre verschiedenen Anwendungen. R. **106**, 227
Demongeot, A., und J. Le Conte, Der Kok-Saghyz-Kautschuk. R. **106**, 226
Deschler, W., s. H. Dyckerhoff
Dhéré, Ch., Michel Tswett. Der Erfinder der chromatographischen Adsorptionsanalyse. R. **106**, 220
Dieckhoff, J., Störung des Mineralstoffwechsels und der Kapillarpermeabilität bei schweren Infektionskrankheiten. R. **106**, 70
Diehl, F., Histologie der Haut bei Morbus Basedowii und bei Myxödem. R. **106**, 155
Dietzel, A., Schmelzbeschleuniger für die Glasindustrie. R. **106**, 157
— L. Illing und C. Neumann, Verwertung der Sodaschlacke. R. **106**, 157
Dillenius, H., Umsetzung von Zellulose mit Formaldehyd. R. **106**, 75
Dillon, J. H., s. N. J. Street
Dobrowsky, A., Adsorptionswärme an wärmekoaguliertem Ferri(III)hydroxydsol. O. **106**, 46
Dobry, A., und F. Boyer, Osmotischer Druck. R. **106**, 220
Döderlein, R., s. K. Lauer
Döhle, W., Hundert Jahre Mercerisieren. R. **106**, 66
Dolmetsch, H., E. Franz und E. Correns, Zusammenhänge zwischen morphologischer Struktur und Kettenlänge bei nativen Zellulosefasern. O. **106**, 174
Druckrey, Stoffwechselvorgänge im Gewebe unter physiologischen und pathologischen Bedingungen. R. **107**, 216
Dyckerhoff, H., und W. Deschler, Schwächung der Gerinnungsaktivität von Plasmen und Thrombokinase durch Extraktion mit Äther und Benzol. R. **106**, 69
— H. Glamser und K.Widmann, Thrombokinase der Hefe. Phyto-Thrombokinase. R. **106**, 69
— und O. Grünewald, Reaktionsmechanismus der Hemmung der Blutgerinnung durch seltene Erden und durch Heparin. R. **107**, 77
— s. a. R. Marx
Dykyj, J., Theorie allgemeiner Pufferungsfähigkeit in biologischen Systemen. R. **107**, 155

Edeling, C., Trocknung quellwasserhaltiger Stoffe im Zerstäubungstrockner. R. **107**, 79
Ehlers, G., Gestaltung von Spritzgußteilen. R. **106**, 77
Eichborn, J.-L. v., Gegenseitiges Haften räumlich nicht mischbarer Stoffe: Theorie der Randwinkel, insbesondere von Flüssigkeiten an Festoberflächen. O. **107**, 107
Elöd, E., H. Novotny und H. Zahn, Reaktionsfähigkeit und Struktur des Wollkeratins. R. **107**, 213
Endter, F., s. H. Albers
Endell, K., und G. Hendricks, Beeinflussung des Flüssigkeitsgrades und der elektrischen Leitfähigkeit des Portlandzement-Klinkerglases im Temperaturbereich 1300—1450° C durch Flußmittel sowie seine technische Bedeutung. R. **107**, 216
Erbring, H., und H. Lehmann, Austauschreaktionen an Na-Bentoniten mit großvolumigen organischen Kolloidionen. O. **107**, 201
Eucken, A., Lehrbuch der chemischen Physik. B. **106**, 79
Euler, H. v., L. Ahlström und B. Högberg, Veränderungen der Hefezellen durch Röntgenstrahlen und durch chemische Substanzen. R. **106**, 155

Fichter, F., Organische Elektrochemie. B. **106**, 228
Fischbeck, K., s. K. Lang
Fischer, A., Bedeutung der Aminosäuren für die Gewebezellen in vitro. R. **106**, 154
— H., Rolle der Inhibitoren bei der elektrolytischen Metallabscheidung. O. **106**, 50
Fonyó, J., Bedeutung des Glykosefermentierungsvermögens der hämolytischen Streptokokken in der Differentialdiagnostik und in bezug auf die Wundheilung. R. **106**, 224
Franz, E., Beziehungen zwischen morphologischem Aufbau und Güte von Faserstoffen. R. **106**, 65
— s. a. H. Dolmetsch
— und E. Schiebold, Struktur der Bakterienzellulose. R. **106**, 65
Freitag, T., s. G. F. Hüttig
Freytag, H., Glasfäden-Untersuchungen. R. **106**, 66
— Geblähte Gläser. R. **106**, 225
— Glasfäden, Wissenschaft und Technik eines Faserrohstoffes: Glasseide und Glasfaser. R. **107**, 152
Frey-Wyssling, A., Aufbau der biogenen Gele. R. **106**, 66
— und H. Speich, Durchdringbarkeit von Zellulosefasern. R. **106**, 72
Fricke, R., Eigenschaften und Auswirkungen aktiver fester Stoffe und Oberflächenchemie. R. **106**, 64
Frömel, W., Humus und Humussäuren. R. **106**, 219
Fujii, M., s. K. Yamafuji
Fuller, C. H. F., s. L. H. Lampitt

Gardner, E. R., Die den T:50-Wert des Kautschuks bestimmenden Faktoren. R. **107**, 217
Gärtner, G., Bedeutung der Holzschliffherstellung für die Forstwirtschaft. R. **107**, 217
— K., Färbbarkeit der lebenden und toten Bakterienzelle. R. **107**, 79
— s. a. T. Stiokl
Gasser, R., Änderung der Saugkraft bei Grenzplasmolyse durch Wasserunter- und -überbilanz. R. **107**, 215
Gastrow, H., Spritzgußformen für Teile mit Rohrauswerfern. R. **106**, 77
— Spritzgußformen für Teile mit niedrigen Hinterschneidungen. R. **106**, 159
Geitler, L., Mechanik der Mitose. R. **106**, 218
Genninger, C., Chemische Aufbereitung von Braunkohle unter Berücksichtigung eines eigenen Verfahrens. O. **107**, 56
Gersch, M., Fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen über die Ausscheidung von Farbstoffen bei Periplaneta. R. **106**, 155
— Verteilung und Ausscheidung von Fluorescein bei Aphiden. R. **106**, 155
Gieseking, E., Putz- und Holzbehandlung durch Anstrich. R. **106**, 226
Gillissen, G., s. J. Spek
Glaser, W., s. B. v. Borries
Glemser, O., und H. Sauer, Zusammensetzung von Wolframblau. R. **107**, 78
Gnezda, J., Kolloidbildung durch Sättigen aller Affinitätseinheiten. B. **106**, 80
Goehring, M., und I. Darge, Verfahren zur Bestimmung von Sulfat bei Anwesenheit einiger störender Kationen. R. **107**, 213
Goldstein, K., s. W. Broser
Gordon, H., Wirkung denaturierender Agentien auf die Farbstoffdurchlässigkeit überlebender Zellen. R. **106**, 156
Goreczky, L., und J. Kováts, Verteilung des gebundenen und freien Cholesterins im Milzdepotserum. R. **106**, 223
Graf, G., s. A. Toth
Grafe-Klapproth, R., s. H. Harms
Gresh, I., und T. Caspersson, Gesamtprotein und organisches Jod in Kolloid und Zellen einzelner Follikel der Schilddrüse. R. **106**, 76
Gróh, J., Spektrometrische, chemische und kolloidchemische Blutgruppenuntersuchungen. O. **107**, 67
— und M. Weltner, Kohlehydratgruppe und Ozonisierung der Eiweißkörper. O. **107**, 141
Grund, F., Spezialmethoden zum Färben mit Indanthrenfarbstoffen. R. **106**, 157
Grünewald, O., s. H. Dyckerhoff
Güttner, R., Preßstoffgleitlager in Entwurf und Ausführung. R. **106**, 78

Haarmann, W., Komplexaffinität von Schwermetallen und Eiweißstoffen: Einfluß des Säuregrades und Natriumchlorids auf die Ausflockung von Eiweißstoffen durch Hg-Salze und die Hg-Bindung an Eiweißstoffe, zugleich Mechanismus der Takata-Reaktion. R. **106**, 66
Haeger, E., Entstehung des tuberkulösen Käses. R. **107**, 79
Haegermann, Beton und Bitumen. R. **106**, 226
Haenzel, G., Polygonfläche und periodisches System der Elemente. R. **106**, 220
Hagemann, B., s. G. Schwarz
Hahn, H., Geschmacksinnes- und Permeabilitätsforschung. R. **106**, 70
— L., Das mucolytische Enzym des Säugerhodens. R. **107**, 76
Hajo, Erzielung gleichmäßiger Färbungen auf Zellulosefasern. R. **106**, 225
Haller, R., Kotonisierung von Bastfasern. R. **106**, 75
— Chloramine und native Gespinstfasern. R. **107**, 78
Harms, H., und R. Grafe-Klapproth, Randbedingte Kugelpackungen und Modellversuche zur Raumbeanspruchung von Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen. B. **107**, 221
Härtel, O., Quellung von Pflanzen verschiedener Höhenstufen. R. **106**, 71
Hartmann, F., Physikalische und chemische Vorgänge beim Sintern von Eisenerzen. R. **107**, 156
Hassenkamp, E., Anwendung des Traubenzuckers in der inneren Medizin. R. **106**, 72
Hauck, K.-H., Kinetik der Polymerisationsreaktionen. R. **106**, 79
Haul, R., Energie- und Ordnungszustand der Atome in Oberflächen flüssiger und fester Stoffe. R. **106**, 152
Haupt, H., Abwasserfragen in der Papier- und Zellstoffindustrie. R. **107**, 219
Hausdorf, A., s. U. Hofmann
Hautot, A., Bildung des photographischen Bildes. R. **106**, 225
Havemann, R., Das Redox-Potential Methämoglobin-Hämoglobin. R. **106**, 223
Hecht, O., Otto Schmidt 1874—1943. R. **107**, 74
Hedvall, J. A., Reaktionsfördernde Faktoren bei festen Stoffen. R. **107**, 151
— und S. Nord, Einfluß stöchiometrischer Schwankungen auf die photoaktivierte Adsorption. R. **106**, 219
Heil, H., Eine neue Ionenquelle. R. **107**, 213
Heimstädt, O., Beugungserscheinungen an Ultramikronen. R. **106**, 220
Heine, W., Beobachtungen und experimentelle Untersuchungen über Manganvergiftungen und „Manganpneumomien". R. **107**, 216
Heisenberg, W., Physik der Atomkerne. B. **107**, 159
Hellmers, J. H., und H. Udluft, Mineralogische Grundlagen der Silikosefrage. R. **106**, 73
Helmert, E., s. Th. Wagner-Jauregg
Hendricks, G., s. K. Endell
Henglein, F. A., Teilchengröße und die Zerteilung von Stoffen in den drei Aggregatzuständen. R. **107**, 158
Henk, H. J., Herstellung von Flaschenverschlüssen aus Gelatine. R. **106**, 158
Hermans, J. J., Theorie der Viskosität der Lösungen makromolekularer Substanzen: Einfache Theorie von Lösungen in extremer Verdünnung auf Grund der veränderlichen Knäuelgestalt. O. **106**, 22; Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität. O. **106**, 95
Heß, B., Gitteraufweitung und latentes Bild. R. **106**, 225
— K., Röntgenographische und viskosimetrische Untersuchung von Seifenlösungen. R. **107**, 218
Hesse, G., Adsorptionsmethoden im chemischen Laboratorium. B. **106**, 79
Hesselbarth, H., und A. Smekal, Mechanische Festigkeitseigenschaften von Kunststoffen. R. **106**, 79

Heupke, W., M. Wenzel und R. Völker, Beeinflussung des Kochgutes durch Mineralsalze und Härtung der Hülsenfrüchte in kalkhaltigem Wasser. R. **107**, 219
Hilton, F., Analytische Methoden der Kautschukchemie. R. **106**, 74
Hintze, O. E., Wasseraufnahme von Anstrichschichten in Abhängigkeit vom Pigmentgehalt. R. **107**, 218
Höfler, K., Fettspeicherung und Zuckerpermeabilität einiger Diatomeen. R. **107**, 155
Hofmann, U., und A. Hausdorf, Kristallstruktur und innerkristalline Quellung des Montmorillonits. R. **106**, 221
Holleman, A. F., Lehrbuch der Chemie. B. **106**, 227
Holzapfel, L., Bildung organischer Kieselsäureverbindungen in Staublungen. R. **106**, 71
Höra, J., und H. Wohlgemuth, Leukozyteneinwanderung in vitro. R. **106**, 221
Hostettler, H., Die gärungschemischen Vorgänge im Hartkäse. B. **107**, 222
Houwink, R., Theorie und Praxis bei der Messung mechanischer Eigenschaften von Kautschuk. R. **106**, 73
— s. a. G. J. van Amerongen
Hückel, W., Lehrbuch der anorganischen Chemie. B. **107**, 80
Hüttig, G. F., Wilhelm Biltz als Kolloidchemiker. O. **106**, 161
— und W. Kunda, Experimenteller Beitrag zu dem Erinnerungsvermögen der Materie. O. **106**, 166
— und T. Freitag, Frittungsverlauf von Al-Pulvern im Vakuum und im Wasserstoffstrom, verfolgt durch Sorptionsmessungen. R. **106**, 157
Hydén, H., Proteinstoffwechsel in Nervenzellen während des Wachstums und der Funktion. R. **106**, 159

Illing, L., s. A. Dietzel
Imre, L., Anwendbarkeit der radioaktiven Indikatormethode zur Bestimmung der Oberfläche fester Körper. O. **106**, 39
Ingelman, B., und K. Siegbahn, Elektronenmikroskopische Untersuchung von Dextranmolekülen. R. **107**, 153
Ingleson, H., und W. H. Sullivan, Basenaustauscher aus britischen Rohstoffen. R. **107**, 219

Jacobsen, C. F., Die Kontraktion, welche das Aufsplittern der Peptidbindungen synthetischer Substrate durch Trypsin und Chymotrypsin begleitet. R. **106**, 153
Jäger, R., s. G. Mattig
Jahr, K. F., s. G. Jander
Jakobs, F., Die afrikanischen Kautschuke. R. **106**, 158
Jander, G., siehe P. Nagel
— W., Lehrbuch für das anorganisch-chemische Praktikum. B. **107**, 80
— G., und K. F. Jahr, Maßanalyse. B. **107**, 160
Jausseran, C., Photographische Anomalien und Entwicklung. R. **107**, 156
Jayme, G., Reaktionsfähigkeit von Zellstoffen. R. **107**, 157
— und J. Wellm, Xanthogenierung zellulosehaltiger Fasern in Emulsion zwecks Bestimmung der Xanthogenatviskosität und des Durchschnitts-Polymerisationsgrades: Entwicklung einer neuen Meßmethodik. O. **107**, 163
Jirgensons, B., Neue Methoden der Molekulargewichtsbestimmung makromolekularer Stoffe. R. **106**, 78
— Umwandlung einiger Sphäroproteine in Linearproteine bei Desaminierung. R. **107**, 74
— Viskositätsmessungen an Lösungen verschiedener Desaminoproteine. R. **107**, 75
Jirovec, O., Einige interessante physikalisch-chemische und biologische Eigenschaften von Germanin (Bayer 205). R. **106**, 224
Jötten, K. W., und H. E. Kehrer, Silikosebekämpfung durch Verwendung von Siliziumkarbid-Schleifsteinen. R. **106**, 73
Jung, H., Ein Lößvorkommen bei Derenburg am Harz. R. **106**, 68
Justi, E., Keimeffekt beim Eintritt der Supraleitung. R. **107**, 156

Kaikaryté, O., s. J. Dagys
Kainz, K., s. G. Wick
Kaiser, M., Folgerungen der Forschung über Kälte- und Trockenresistenz kleinster pflanzlicher Zellen für die Methodik der Viruskonservierung. R. **107**, 153
Karagunis, G., und P. Nikolaïdis, Verhalten von Antipoden an optisch aktiven Grenzflächen. O. **106**, 112
Karatzas, A., s. G.-M. Schwab
Kayser, E., s. B. Roßmann
Keesom, W. H., und J. Scheers, Messungen der Adsorption von Wasserstoff an Glas. R. **106**, 64
Kehrer, H. E., s. K. W. Jötten
Keicher, Staubexplosion beim Kunstharzmahlen. R. **107**, 156
Keller, L., Beobachtungen am Mäuseeierstock nach Vitalfärbung mit Trypanblau. R. **106**, 155
Kelley, E. G., Reaktionen von Farbstoffen mit Zellsubstanzen: Quantitativer Vergleich des Gewebenukleins und der extrahierten Nukleoproteine. R. **106**, 76
Klauditz, W., Technologie verholzter pflanzlicher Zellwände. Zugfestigkeit von Papieren aus Fichten-Sulfitstoffen. R. **106**, 153
Kluckow, P., Grenzwerte für gummifeindliche Bestandteile in Gummierungen. R. **106**, 225
— Gummipflege- und Schlauchdichtungsmittel. R. **106**, 157
Knake, E., Bemerkungen zu Lettrés Theorie über die Bedeutung körpereigener Mitosegifte. R. **106**, 222
Knoblauch, W. C., und A. J. Boyle, Apparat und Verfahren zur Bestimmung des Gewichts eines feinen Pulvers. R. **107**, 152
Kofler, L., Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen. B. **107**, 80
— Quantitative Bestimmung von Gemischen organischer Stoffe. R. **107**, 214
Kögel, G., Innenfärbung durch Metallreduktion. R. **107**, 219
Kohlrausch, F., Praktische Physik. B. **106**, 229
Kommerell, B., Problem der Gallensteinentstehung vom Standpunkt der Röntgenologie. R. **107**, 214
Kosmat, H., Quellungserscheinungen an Pflanzen. R. **106**, 154
Kováts, J., s. L. Goreczky
Koyenuma, N., Theorie der biologischen Strahlenwirkung. R. **107**, 215
Krannich, W., Schilder aus wärmebildsamen Kunststoffen. R. **106**, 227
Kraus, A., Nitrozelluloselacke. R. **107**, 78

Krause, E., Neuartiges Prägeverfahren für Lederaustauschstoffe. R. **106**, 159
Krüger, H.-E., s. W. Broser
Kubowitz, F., und P. Ott, Isolierung und Kristallisation eines Gärungsfermentes aus Tumoren. R. **106**, 223
Kuhn, W., und H. Kuhn, Aufrollung von Fadenmolekülen in strömenden Lösungen. R. **107**, 213
Kunda, W., s. G. F. Hüttig
Kundt, W., s. R. Suhrmann
Kunst, H., und H. Berkelbach van der Sprenkel, Potentiometrische und konduktometrische Titration im Vakuum. R. **106**, 67
Küntzel, A., Gelatine, Leim und Kunststoffe aus Kollagen. R. **107**, 213
Künzler, H., s. H. Stäger
Küster, E., Rhythmische Kalziumkarbonatablagerungen auf lebenden Pflanzenzellen. O. **106**, 138
— Porphyra. R. **106**, 222
— Quellung und Entquellung des pflanzlichen Protoplasmas. R. **107**, 155

Lamm, O., Messung und Berechnung von Sedimentationsgleichgewichten an hochmolekularen Metaphosphaten. R. **107**, 75
— Theorie der Sedimentation und Diffusion von Kolloidelektrolyten in einem salzhaltigen Medium und Berechnung des Molekulargewichts aus diesen Eigenschaften. R. **107**, 75
Lampitt, L. H., C. H. F. Fuller und N. Goldenberg, Fraktionierung von Weizenstärke: Mahlen; Reduktionsvermögen der Stärkefraktionen. R. **107**, 219
Lang, K., K. Fischbeck und E. Meinzinger, Physikalisch-chemische Eigenschaften gelösten Trockenserums. R. **106**, 71
Lange, J., Einführung in die physikalische Chemie. B. **106**, 159
— Physikalische Chemie der Elektrolyte. R. **106**, 220
Langenbeck, W., Formaldehyd-Kondensation als Beispiel einer organischen Autokatalyse. R. **106**, 220
Lanz, I., Rhythmische Ablagerungen in lebendigen Pflanzenzellen. R. **106**, 222
Lauer, K., Zellulosefasern: R. **107**, 74; Sorption organischer Dämpfe. O. **107**, 86; Faserbau. O. **107**, 93
— R. Döderlein, C. Jäckel und O. Wilde, Zellulosefasern. R. **107**, 74
— und W. Mansch, Aufbau von Viskosezellwollen. R. **106**, 66
— und U. Westermann, Zellulosefasern: Bestimmung der Dichte der Zellulose in verschiedenen Medien. O. **107**, 89
Lauersen, F., Die Speisekartoffel. B. **107**, 160
Leclerc, Y., Abnutzung des Kautschuks. R. **107**, 78
Le Conte, J., s. A. Demongeot
Lehmann, E., Laboratoriumsbuch für die Leimindustrie. B. **106**, 229
— H., s. H. Erbring
Lehotzky, P. v., Wirkung des elektrischen Stromes auf den Zellkern. R. **106**, 156
Lepeschkin, W. W., Molekulargewicht der Biokolloide nach der Methode der longitudinalen Streuung und seine durch Wärme und Licht hervorgerufenen Veränderungen. R. **106**, 67
— Flüssig-flüssige Entmischung einiger Lipoproteide. O. **107**, 131
— Zellenresistenz und molekularer Protoplasmabau. R. **107**, 155
Lepsius, R., Chemische Grundlagen der Kunststofftechnik. R. **106**, 77
Liesegang, R. E., Bewegungen von Lösungen in Papier. R. **106**, 75
— W. J. Schmidt 60 Jahre alt. O. **106**, 135
— Der Sahlbomsche Strömungsstrom. O. **106**, 139
— Scheinoptik bei Kapillarerscheinungen. O. **107**, 128
— Kolloidchemie des Bindegewebes. O. **107**, 210
— Luminiszenz des Primulins in der histologischen Technik. R. **107**, 221
— Ernst Küster und die Kolloidchemie. O. **107**, 161
Lietz, G., Kolloidchemische Vorgänge bei der Textilveredlung. R. **106**, 158
Lindner, J., Wassergehalt und hygroskopisches Verhalten des gereinigten Asbests. (Fehlerquellen in der organischen Elementaranalyse.). R. **107**, 152
Lochmüller, K., Einfluß der Wasserzusammensetzung auf die Aufbereitung von Erbsen. R. **107**, 158
Lochte, Th., und H. Brauckhoff, Gedehnte Haare, besonders gekämmte, und Einwirkung aromatischer Verbindungen und von Terpenen auf gedehnte Haare. O. **107**, 135
Löhlein, G., Änderung der Eiweißstruktur des Pferdeserums unter Einfluß der Immunisierung. R. **106**, 221
Lönegren, J., s. R. Collander
Luca, H., s. J Reinhold

Macheboeuf, M., Apparat zur Trennung von Eiweißfraktionen. R. **107**, 152
Mackay, J. G., J. G. Andersen und E. R. Gardener, Hysterese von Reifenmischungen. R. **106**, 226
— — — Hystereseprüfung an Autoreifenkautschuk R. **107**, 217
Macovski, E., und Euf. Macovski, Permeabilität lebender Membranen: Giftwirkung von Seewasser verschiedener Konzentration auf Gammarus pulex und einige Vergiftungsgleichungen. R. **107**, 154
— und A. Stancu, Permeabilität lebender Membranen: Prüfung der Vergiftungsgleichung $(c—c_0)(\tau—\tau_0—m) = K$ an der Saponinpenetration in das Kiemenepithelium von „Alburnus lucidus Heck". R. **106**, 68
— und V. Zinca, Künstliche Kieme als Hilfsmittel zur Untersuchung der Permeabilität lebender Membranen: Penetration von Amylalkohol durch eine Cellophanmembran. R. **106**, 70
Mairold, F., Studien an colchicinierten Pflanzen. R. **106**, 222
Mansch, W., s. K Lauer
Manta, I., und C. Crisan, Chemie des Blutplasmas nach Blockierung des retikulo-endothelialen Systems. R. **106**, 70
Marcelin, A., Die Zwischenfilme. Die drei Bereiche der Schmierung. O. **106**, 140
Marks, S., Bubbisil, ein Ersatz für Kopak. R. **107**, 78
Marschall, A., und H. Stauch, Abbau nativer Zellulosen in Eisessig in Gegenwart von Mineralsäuren. R. **107**, 152
Maschmann, E., Tierische Peptidasen: Bildung „natürlicher" und „unnatürlicher" Peptidasen in Organ- und Tumorzellen. R. **107**, 154
Marx, R., und H. Bayerle, Blutgerinnungssystem beim experimentellen Skorbut. R. **107**, 77
— und H. Dyckerhoff, Vitamin K und Plasmaeiweiß. R. **107**, 77
Masing, G., Elektrochemischer Mechanismus der Korrosion. R. **107**, 78

Mathews, E., Kautschuk-Gesichtsplastiken. R. **106**, 74
Mattig, G., und R. Jäger, Netzmittel und Paradentalschäden. R. **107**, 219
Mecheels, O., Sieben Fragen über das Wesen der Imprägnierung. R. **106**, 76
Meeuse, A. D. J., Zwischenzellige Beziehungen pflanzlicher Zellen, insbesondere das gleitende Wachstum und die Zellgestalt. R. **106**, 72
Mehdorn, K., Verarbeitungseigenschaften härtbarer Kunstharzpreßmassen. R. **106**, 78
Meisinger, O., Günstigste Elementenzahl von Mehrfachformen. R. **106**, 77
Meisser, O., Praktische Geophysik. B. **106**, 160
Melville, R., s. E. Blank
Mérigoum, R., Wirbel in mikroskopischen Tälern beim Aufprallen von Tropfen und Flüssigkeitsstrahlen auf eine feste Ebene. R. **106**, 153
Merkel, K., Übermolekülbildung in Flüssigkeiten. R. **107**, 74
Merker, H. M., s. R. N. Cogger
Meyer, K. A. G., Die Raumerfüllung von Pulverdispersoiden im begrenzten Raum. O. **106**, 209, 212
— Pulverdispersoide 1939—1943. S.-R. **106**, 214
— Neue Arbeiten über Aerosole 1943 (Staub, Rauch, Nebel). S.-R. **107**, 149
Moser, L., Zellphysiologische Untersuchungen an Cladophora fracta. R. **107**, 214
Muck, O., Stoffliche Entwicklung des Erdkerns. R. **107**, 153
Müller, E.W., Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen bei der Feldemission. R. **106**, 64
— Auflösungsvermögen des Feldelektronenmikroskops. R. **106**, 220
— F., und H. Reuther, Ersatz des Weizenmehls als Elektrolytverdicker in Trockenelementen. R. **107**, 78
— F. H., s. P. Brauer

Nagel, P., G. Jander und G. Scholz, Kondensations-Aerosole: Quecksilbernebel und Bleioxydrauche. O. **107**, 194
Naves, Y. R., Hydrierung von Benzylestern im Kontakt mit Nickelkatalysatoren. R. **107**, 214
Nederveen, G. van, s. A. van Rossem
Neumann, L.W., s. L. L. Carrick
Neunhoeffer, O., Lyophobe Assoziation. O. **107**, 104
Newton, R. G., s. J. R. Scott
Niesen, H., Prüfung von Lackdrähten auf Härte und mechanische Widerstandsfähigkeit der Isolierschichten. R. **106**, 77
Nikolaïdis, P., s. G. Karagunis
Nitsche, R., Öl- und Wasseraufnahme von Hartgewebelagerbuchsen. R. **106**, 77
Noll, A., Das Doppelreaktiv für die Federstrich- und Schwimmprobe bei der Papierprüfung. R. **107**, 75
— W., Anwendung der Elektronenmikroskopie beim Studium hydrothermaler Silikatreaktionen. O. **107**, 181
Nord, S., s. J. A. Hedvall
Nouhuys, H. L. van, Durchlässigkeit von Ballonstoffen für Wasserstoffgas. R. **106**, 158
Novotny, H., s. E. Elöd

Ollgaard, E., Die Agglutination der Blutplättchen. R. **106**, 155
Ostwald, Wo., Die Formen der Funktion zwischen Viskosität und Teilchengröße, insbesondere in Lösungen eukolloider Stoffe. O. **106**, 1
Ott, P., s. F. Kubowitz

Paice, E. S., Erdölharz-Emulsionen. R. **106**, 159
Paleni, A., Chemische Fettuntersuchungsmethoden. R. **107**, 153
Palmer, H. F., und R. H. Crossley, Auswahl und Verwendung von Regenerativkautschuk. R. **106**, 74
Pavelka, F., Die Aluminium-Deckschicht: Die bei der Oxydation des Al auftretende Leuchterscheinung. O. **106**, 206; Quantitativer Ablauf der Ausfällung des Aluminiumoxydhydrates in wässeriger Lösung. O. **107**, 139
Perrenoud, H., Kolloidchemische Eigenschaften des Humus. Dioxanextraktion und Dispersitätschemie des Fichtenholzlignins. O. **107**, 16
Petrová, J., Verschiedene Wirkung der α-Strahlen auf Kern und Plasma der Zelle. R. **106**, 72
Petz, A., Synthetische Klebstoffe im Wettbewerb mit Tier- und Pflanzenleimen. R. **107**, 156
Pfanner, W., Pathogenese der Fettembolie. R. **106**, 72
Pfeiffer, H. H., Polarisationsmikroskopische Messungen an Kollagenfibrillen in vitro. R. **106**, 156
— Dehnungsmoduln und Doppelbrechung mechanisch beanspruchter Chromatinfäden. R. **106**, 222
Piper, G. H., Verstärkung von Socken durch Latex. R. **106**, 74
Plaß, H., Pathologie der Diatomeenplastiden. R. **106**, 71
Poethke, W., Grundlagen des chemischen Rechnens. B. **107**, 222
Pohl, I., s. H. Albers
Pollack, A., Sparsames Beizen in Theorie und Praxis. R. **107**, 156
Procopiu, S., Theorie der elektrischen und magnetischen Doppelbrechung und des Dichroismus der kristallinen Suspensionen und der kolloiden Lösungen. O. **106**, 98

Recknagel, A., Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops für Selbststrahler. R. **106**, 153
Reinhard, O., s. E. Schaaf
Reinhold, J., H. Luca und R. v. Veh, Hartkochen naturgesäuerter Gemüse. R. **107**, 219
Remy, H., Lehrbuch der Anorganischen Chemie. B. **107**, 159
Řeřábek, J., Sulfanilamid und Zellatmung. R. **106**, 69
Reuter, L., Harnstoffpermeabilität der Schließzellen. R. **106**, 223
Reuther, H., s. F. Müller
Richter, M., s. F. Turba
Rick, A.W., Chemischer Bautenschutz. B. **106**, 160
Ridgen, J. P., Ein Drehscheiben-Viskosimeter. R. **107**, 213
Rieberling, C., Salzsäure-Kollargol-Reaktion im Serum und ein bisher im Serum noch nicht beschriebener Eiweißkörper. R. **106**, 71
Riehl, N., Diffusion von Gasen durch Gummifolien. O. **106**, 201
— R. Rompe, N.W. Timoféeff-Ressovsky und K. G. Zimmer, Energiewanderungsvorgänge und ihre Bedeutung für einige biologische Prozesse. R. **107**, 215
Riehm, Minderung des Fließens von Teermassen unter Druck. R. **106**, 226
Rist-Schumacher, E., s. W. A. Roth
Roller, D., Vorkommen permeabilitätssteigernder Stoffe im Histaminschock. R. **106**, 222
Römer, E., s. O. Achilles
Rompe, R., s. N. Riehl
Rossem, A. van, und G. van Nederveen, Das System von Latex und kolloidem Ton. R. **106**, 75

Roßmann, B., und E. Kayser, Viskositätsmessung an wässerigen Zucker- und Natriumphosphatlösungen. O. **106**, 36
— E., und G. Schultze, Feuchtigkeitsdurchlässigkeit von Lackfilmen. R. **107**, 158
Roth, W. A., und E. Rist-Schumacher, Anwendungen und Ergebnisse physikalischer Methoden in der Kautschukwissenschaft: Arbeitsmethoden und Ergebnisse der Thermochemie auf dem Gebiet hochpolymerer Substanzen. R. **106**, 157, 158
Rousselot, A., Absorptionsbanden im Ultraviolettspektrum von zwei Gelatinen verschiedenen isoelektrischen Punktes. R. **107**, 75
— Neues Verfahren zum Entmineralisieren von Gelatine. R. **107**, 75
Ruhle, F., Stromleitung in dielektrischen Flüssigkeiten bei hohen elektrischen Feldern. R. **106**, 66
Rühlemann, Reinigung von Ölen mit Hofa-Filterstoff. R. **106**, 159
Runge, F., Organometallverbindungen. B. **107**, 221
Rupp, E., Physik und Chemie des Flachdruckes. B. **107**, 221
Rupprecht, H., Prüfstäbe aus Preßstoff und Preßformen zu ihrer Herstellung. R. **106**, 76
Ruska, E., Entwicklung der Übermikroskopie und ihre Beziehungen zur Kolloidforschung. O, **107**, 2, 222
— H., Grenzfragen auf dem Gebiete der Strukturforschung und Mikrobiologie. R. **107**, 214
Rzymkowski, J., Vorlesungsversuch zu den neuzeitlichen photographischen Farbenentwicklungsverfahren. O. **107**, 62
— Ist Hydrosulfit ein chemischer oder physikalischer Entwickler? O. **107**, 64

Salas, E., Gemischte Lipoid-Protein-Filme, die sich mit Serumalbumin bilden. R. **106**, 219
Sander, A., und G. Damköhler, Übersätigung bei der spontanen Keimbildung im Wasserdampf. R. **106**, 154
Sarrut, J., Herstellung von positivem Latex. R. **106**, 158
Sauer, H., s. O. Glemser
Schaaf, E., und O. Reinhard, Adsorptives Verhalten von Aminosäuren. R. **107**, 73
Schaefer, C., s. L. Bergmann
Schäffner, A., und M. Truelle, Kathepsin: Intrazelluläre Proteinasen tierischen und pflanzlichen Ursprungs. R. **107**, 215
Scheers, J., s. W. H. Keesom
Schiebold, E., s. E. Franz
Schikorr, G., und I. Schikorr, Witterungsbeständigkeit des Zinks. R. **106**, 73
Schmid, A. E., und E. Bürki, Histochemische Untersuchungen zum Nachweis und zur Lokalisation des Vitamins C im Auge. R. **106**, 71
Schmidle, A., Wert von Versteifungen an Kunstharzpreßteilen. R. **106**, 76
Schmidt, H., Bedeutung der Antigenstruktur der Salmonellabakterien für deren Agglutination durch H-Ionen. R. **106**, 221
— O., Nervleitung als Wechselwirkungseffekt in der Eiweißkette. R. **107**, 214
— W. J., Metallfarben des Schildkäfers Aspidomorpha. R. **106**, 72
— — Neuere Anschauungen vom Bau des Zytoplasmas. R. **107**, 215
Schöberl, A., Ammoniakbehandlung von Schafwolle. R. **106**, 68
Scholz, G., s. P. Nagel
Schramm, G., und H. Dannenberg, Ultraviolettabsorption des Tabakmoasikvirus. R. **107**, 77
Schubert, R., s. H. Bennhold
Schultze, G., s. E. Roßmann
— K., Viskositätsmessungen an Abwässern. R. **106**, 76
Schumann, Th., Terra sigillata und die Schwarz-Rot-Malerei der Griechen. R. **107**, 216
Schwab, G.-M., und A. Karatzas, Zwischenzustände bei der thermischen Zersetzung von Pyrit und Methoden ihrer Erfassung. O, **106**, 128
— und E. Schwab-Apallides, Legierungen als Katalysatoren. R. **107**, 73
Schwarz, G., und B. Hagemann, Beurteilung von Pergamentpapier. R. **107**, 217
Schwittmann, A., Bestimmung der Stoßfestigkeit. R. **106**, 78
— Fließeigenschaften bei Kunstharzpreßmassen. R. **106**, 78
Scott, J. R., und R. G. Newton, Der Research Association British Rubber Manufacturers-Härteprüfer. R. **107**, 213
— s. a. T. R. Dawson
Seemann, H., Die wandernden Schlieren in elektronenoptischen Bildern hochisolierender Einkristalle, insbesondere Molybdänoxyd. O. **107**, 190
Selso, S., s. T. Astrup
Siebert, E., s. W. Brecht
Siedentopf, H., Sonnengranulation und zellulare Konvektion. R. **107**, 153
Siegbahn, K., s. B. Ingelman
Simon, W., Lithogenesis kambrischer Kalke der Sierra Morena (Spanien). R. **107**, 76
Sirot, A., Technik der Vinidurauskleidung. R. **106**, 77
Smekal, A., s. H. Hesselbarth
So, K., s. K. Yamafuji
Spandau, H., Diffusions- und Dialysekoeffizienten der positiv geladenen Elementarionen. R. **106**, 68
Spek, J., und G. Gillissen, Zellmembran der Amöben — eine chromotrope Substanz. R. **106**, 156
Ssakun, N., s. M. W. Tschapek
Stäger, H., und H. Künzler, Emulsionen für die Metallbearbeitung. R. **106**, 226
Stancu, A., s. E. Macovski
Stauch, H., s. A. Marschall
Staudinger, M., Chemische Anatomie des Holzes. R. **106**, 226
Stern, H. J., Verfahren der Kautschukregenerierung. R. **106**, 74
Stickl, T., und K. Gärtner, Wirkungsweise der Sulfonamide und ihre chemotherapeutische Anwendung bei Ruhr. R. **107**, 79
Stock, E., Technik der neuzeitlichen Lackherstellung. B. **106**, 80
Stöcklin, P., Temperaturabhängigkeit der Rückprallelastizität kautschukelastischer Stoffe. R. **106**, 73, 225
Stranski, I. N., Reißfestigkeit angelöster Steinsalzkristalle. R. **106**, 154
Straubel, R., Geometrie der Kugelpackungen. O. **106**, 81
Ströder, J., Permeabilität der Leberkapillaren bei toxischer Diphtherie. R. **106**, 227
— Permeabilitätsprobleme bei diphtherischer Intoxikation. R. **106**, 227
Strugger, S., Aufnahme und Speicherung des Auramins durch lebende Pflanzenzellen. R. **106**, 222

Stühmer, G., Imprägnierung gegen Nässe, Feuer, Fäulniserreger und Insekten. R. **106**, 159
Sturm, H., Permeabilität der Gefäße. R. **106**, 222
Suhrmann, R., und W. Kundt, Sekundaremission reiner Metallschichten im ungeordneten und geordneten Zustand und deren Durchlässigkeit für Sekundärelektronen. R. **106**, 65
Sullivan, W. H., s. H. Ingleson
Süllmann, H., Biochemie des Auges. R. **106**, 71
Svoboda, O., s. O. Wurz
Sylvén, B., Vorkommen hochmolekularer Esterschwefelsäuren im Granulationsgewebe und bei der Epithelregeneration. R. **106**, 159
Svedberg, Th., Physikalische Chemie des Zellulosemoleküls. R. **106**, 219

Takei, M., Lösungszustand der Hochpolymeren: Viskositätsmessungen an Viskoselösungen. O. **106**, 30
Teichmann, K., Beobachtungen über Stoffaustausch im Kapillargebiet mit Hilfe der intervitalen Fluoreszenzmikroskopie. R. **107**, 79
Težak, R., Fällungsvorgänge. R. **106**, 153
Thiessen, P. A., Einführung (Journal für makromolekulare Chemie). R. **107**, 75
Timoféeff-Ressowsky, H. A., s. H. J. Born
Tiselius, A., Entwicklung der Verdrängung bei der chromatischen Analyse. R. **106**, 220
Toth, A., G. Graf und G. Richter, „Plasmaamöben" in geschleuderter Spirogyra. R. **106**, 222
Truelle, M., s. A. Schäffner
Tschapek, M. W., und N. Ssakun, Wechselwirkung des Humats mit den mineralischen Bestandteilen des Bodens. O. **107**, 41
Turba, F., M. Richter und F. Kuchar, Quantitative chromatographische Trennung der Monoaminokarbonsäuren. R. **106**, 154

Udluft, H., s. J. H. Hellmers
Ueberreiter, K., Temperaturabhängigkeit der Kautschukelastizität. R. **106**, 74
Ullrich, H., Biologische Kältewirkungen und plasmatische Frostresistenz. R. **107**, 155
Umrath, K., Natur der elektrischen Potentialdifferenzen an Pflanzengeweben. R. **106**, 222
— Elektrische Polarisierbarkeit von Nitella unter verschiedenen Bedingungen. R. **107**, 155
— und F. Weber, Elektrische Potentiale an durch Colchicin oder Heteroauxin hervorgerufenen Keulenwurzeln. R. **107**, 77
Umstätter, H., Strukturmechanik zähelastischer Kontinua: Das Scheerungs—Spannungs-Diagramm. O. **107**, 81

Vanzetti, B. L., Kolloider Kohlenstoff. R. **106**, 220
Vermans, D., Neue Doppelbrechungsart in orientierten Gelen. R. **106**, 219
Verzár, F., Muskelermüdung und Nebenniere. R. **107**, 154
Vogel, F., Polymerisationsgrad-Bestimmungen an formalisierten Geweben. R. **106**, 75
Volkert, M., Antithrombingehalt des Blutes und seine Beziehung zum Heparin. R. **106**, 69; **107**, 154

Waeser, B., Die Patentlage auf dem Gebiete der Hartmetalle. B. **106**, 229
Wagner, C., Zusammenwirken von Strömung, Diffusion und chemischer Reaktion bei der heterogenen Katalyse. R. **106**, 227
— H., Einfluß der Pigmente auf die Bindemittelhaltbarkeit. R. **106**, 226
— Chemische und physikalische Grundlagen der Holzbehandlung. R. **107**, 216
Wagner-Jauregg, Th., und E. Helmert, Lipoproteide: Eiweiß-Phosphatid-Salze. R. **106**, 223
Walden, P., Geschichte der organischen Chemie seit 1880. B. **107**, 220
Wallraff, A., Kunststoffe und andere synthetische Isolierstoffe in der Hochspannungskabeltechnik. R. **106**, 78
Walter, P., Laboratoriumsapparate für Kautschukuntersuchungen. R. **106**, 158
Warburg, O., und W. Christian, Gärungsfermente im Blutserum von Tumorratten. R. **106**, 70
— — Isolierung und Kristallisation des Gärungsfermentes Zymohexase. R. **106**, 156
Waring, J. R. S., Elektrische Untersuchung der Kautschukvulkanisation. R. **107**, 217
Wartiovaara, V., Temperaturabhängigkeit der Protoplasmapermeabilität. R. **106**, 221
Wätjen, J., Quarzitstaublunge. R. **107**, 77
Weaver, J. V., Bestimmung des Scorching von Kautschuk und Neopren mit Hilfe des Mooney Plastometers. R. **107**, 217
Weber, E., Optik und Struktur der Pflanzenwachse. R. **106**, 221
— F., s. K. Umrath
— H. H., Eiweißkörper als Riesenionen. R. **106**, 219
Wellm, J., s. G. Jayme
Weltner, M., s. J. Gróh
Wenzel, M., s. W. Heupke
Weprek, B., Anwendung von Schieber und Schwenkwerkzeugen. R. **106**, 78
— Vergleich der Verfahren zur Verarbeitung härtbarer Kunststoffe. R. **107**, 79
Werner, H., Spontane Reaktion des Blutkuchens. R. **106**, 71
Westermann, U., s. K. Lauer
Weygand, C., Molekulare Ordnung in kristallinen Flüssigkeiten. R. **106**, 154
Wick, G., und K. Kainz, Das niederpolymere Vinylchlorid und seine Anwendung. R. **106**, 77
Wieghardt, F., Kapillarwellen mit Oberflächenzähigkeit. R. **106**, 67
Wieler, A., Appositions- oder Intussuszeptionswachstum? R. **106**, 71
— Altes und Neues über die Stärkekörner. R. **106**, 72
Wohlgemuth, H., s. J. Höra
Wolpers, C., Kollagenquerstreifung und Grundsubstanz. R. **106**, 65
Wuhrmann, F., und Ch. Wunderly, Bluteiweißkörper in der klinischen Medizin auf Grund der fraktionierten Aussalzung, der Elektrophorese und der Nephelometrie. R. **106**, 220
— s. a. Ch. Wunderly
Wunderly, Ch., und F. Wuhrmann, Strukturbedingte Wirkungen des Blutplasmas. R. **106**, 65
— s. a. F. Wuhrmann
Wundt, W., Neues zum Wasserhaushalt. R. **106**, 154
Wurz, O., Veränderung von Papierhalbstoffen durch Kollergangarbeit. R. **106**, 226
— und O. Svoboda, Saugvermögen von Zellstoffen. R. **107**, 157

Yamafuji, K., M. Fujii und T. Tmita, Sauerstoff-aktivierende Wirkung des Hämoglobins. R **106**, 224
— K. So und T. Kitano, Virus und Katalase. R. **106**, 224
— — und K. Nagano, Atmung und Katalasewirkung beim viruskranken Zuckerrohr. R. **107**, 154

Ziegenspeck, H., Längspolarisierte Fluoreszenz von Faserfärbungen. O. **106**, 62
— Federfestigung und Dehnbarkeit als Folge des Mizellverlaufes. Paramizellare Festigung in den Federkonstruktionen des Grashalmes und des Farnannulus. R. **106**, 73
— Entwicklungsgeschichte der Spaltöffnungen einiger Monokotylen im Lichte der Mizellierung und physikalisch-chemische Beschaffenheit der Wände R. **107**, 77
Zimens, F. K., Oberflächenbestimmungen und Diffusionsmessungen mittels radioaktiver Edelgase. R. **106**, 218
Zinca, V., s. E. Macovski
Zülch, K. J., Hirnödem und Hirnschwellung. R. **107**, 215

Sach-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 106 und 107*) (1944)

O. = Originalabhandlung, R. = Referat, B. = Bücherbesprechung, N. = Notizen, P. B. = Patentbesprechung, S.-R. = Sammelreferat.
Die erste fette Zahl zeigt den Band (**106** oder **107**) an, die zweite die Seitenzahl.

Absorptionsbanden im Ultraviolettspektrum zweier Gelatinen verschiedenen isoelektrischen Punktes, Rousselot. R. **107**, 75
Absorptionsmessungen im Ultraschallgebiet, Born. R. **106**, 68
Abwässer, Viskositätsmessungen, Schultze. R. **106**, 76
Abwasserfragen in der Papier- und Zellstoffindustrie, Haupt. R. **107**, 219
Adsorption, photoaktivierte, Einfluß stöchiometrischer Schwankungen, Hedvall u. a. R. **106**, 219
— von Gasen an Kupferoxydul und dessen elektrische Eigenschaften, Brauer und Müller. O. **107**, 129
— von Wasserstoff an Glas, Keesom u. a. R. **106**, 64
— s. a. Sorption
Adsorptionsmethoden im chemischen Laboratorium, Hesse. B. **106**, 79
Adsorptionswärme an wärmekoaguliertem Ferri-(III)hydroxydsol, Dobrowsky. O. **106**, 46
Adsorptives Verhalten von Aminosäuren, Schaaf u. a. R. **107**, 73
Aerosole (Staub, Rauch, Nebel), Arbeiten 1943, Meyer. S.-R. **107**, 149
— durch Kondensation: Quecksilbernebel und Bleioxydrauche, Nagel, Jander und Scholz. O. **107**, 194
Aluminium-Deckschicht: Die bei der anodischen Oxydation des Al auftretende Leuchterscheinung, Pavelka O **106**, 206; Quantitativer Ablauf der Ausfällung des Aluminiumoxydhydrates in wässeriger Lösung, Pavelka O. **107**, 139
Aluminiumpulver, Frittungsverlauf im Vakuum und im Wasserstoffstrom, verfolgt durch Sorptionsmessungen, Hüttig u. a. R. **106**, 157
Aminosäuren, adsorptives Verhalten, Schaaf u. a. R. **107**, 73
— Bedeutung für die Gewebezellen in vitro, Fischer. R. **106**, 154
— Quantitative chromatographische Trennung der Monoaminokarbonsäuren, Turba u. a. R. **106**, 154
Amöben, ihre Zellmembran eine chromotrope Substanz, Spek u. a. R. **106**, 156
Analyse. Bestimmung von Sulfat bei Anwesenheit störender Kationen, Goehring u. a. R. **107**, 213
— Fehlerquellen in der organischen Elementaranalyse: Wassergehalt und hygroskopisches Verhalten des gereinigten Asbests, Lindner. R. **107**, 152
— Quantitative Bestimmung von Gemischen organischer Stoffe, Kofler. R. **107**, 214
— Quantitative chromatographische Trennung der Monoaminokarbonsäuren, Turba u. a. R. **106**, 154
Anstrich für Putz und Holz, Gieseking. R. **106**, 226
Anstrichbindemittel, Pigmentierung, besonders die Lithopone. Becker. R. **107**, 158
Anstrichschichten, Wasseraufnahme in Abhängigkeit vom Pigmentgehalt, Hintze. R. **107**, 218
Antithrombingehalt des Blutes und seine Beziehung zum Heparin, Volkert. R. **106**, 69; **107**, 154
Apparat und Verfahren zur Bestimmung des Gewichts eines feinen Pulvers, Knoblauch u. a. R. **107**, 152
— zur Trennung von Eiweißfraktionen, Macheboeuf. R. **107**, 152
Apparate für das Laboratorium zu Kautschukuntersuchungen, Walter. R. **106**, 158
Asbest, gereinigter, Wassergehalt und hygroskopisches Verhalten, Lindner. R. **107**, 152
Assoziation, lyophobe, Neunhoeffer. O. **107**, 104
Atmung. Sulfanilamid und Zellatmung, Řeřábek. R. **106**, 69
Atome, Energie- und Ordnungszustand in Oberflächen flüssiger und fester Stoffe, Haul. R. **106**, 152
Atomkerne, Physik, Heisenberg. B. **107**, 159
Auge, Biochemie, Süllmann. R. **106**, 71
Auramin, Aufnahme und Speicherung durch lebende Pflanzenzellen, Strugger. R. **106**, 222

Badeemulsionen und Kolloidbäder, Awe. R. **107**, 219
Bakterien. Bedeutung der Antigenstruktur der Salmonellabakterien für deren Agglutination durch H-Ionen, Schmidt. R. **106**, 221
Bakterienzelle, lebende und tote, Färbbarkeit, Gärtner. R. **107**, 79

*) Ein Generalregister für die Bände 51—100 befindet sich in Vorbereitung.

Ballonstoffe, Durchlässigkeit für Wasserstoffgas, van Nouhuys. R. **106**, 158
Basenaustauscher aus britischen Rohstoffen, Ingleson u. a. R. **107**, 219
Bastfasern, Kotonisierung, Haller. R. **106**, 75
Bauchwasser, chemische Zusammensetzung der Eiweißkörper, Bálint u. a. R. **107**, 76
Bautenschutz, chemischer, Rick. B. **106**, 160
Beizen, sparsames, in Theorie und Praxis, Pollack. R. **107**, 156
Benetzungs- und Saugfähigkeit von Zellstoffen und Papieren, Agahd. R. **107**, 75
Bentonit und Netzmittel, Anwendungsmöglichkeiten für das graphische Gewerbe. B. **107**, 221
Bentonite. Austauschreaktionen an Na-Bentoniten mit großvolumigen organischen Kolloidionen, Erbring und Lehmann. O. **107**, 201
Benzylester, Hydrierung im Kontakt mit Nickelkatalysatoren, Naves. R. **107**, 214
Beton und Bitumen, Haegermann. R. **106**, 226
Beugungserscheinungen an Ultramikronen, Heimstädt. R. **106**, 220
Bild, latentes, und Gitteraufweitung, Heß. R. **106**, 225
— photographisches, Bildung, Hautot. R. **106**, 225
Biltz, Wilhelm, als Kolloidchemiker, Hüttig. O. **106**, 161
Bindegewebe, Kolloidchemie, Liesegang. O. **107**, 210
Biokolloide, Molekulargewicht nach der Methode der longitudinalen Streuung und seine durch Licht und Wärme hervorgerufenen Veränderungen, Lepeschkin. R. **106**, 67
Biogene Gele, Aufbau, Frey-Wyssling. R. **106**, 66
Bleioxydrauche und Quecksilbernebel, Nagel, Jander und Scholz. O. **107**, 194
Blut, Antithrombingehalt und dessen Beziehung zum Heparin, Volkert. R. **106**, 69; **107**, 154
Bluteiweißkörper in der klinischen Medizin auf Grund der fraktionierten Aussalzung, der Elektrophorese und der Nephelometrie, Wuhrmann u. a. R. **106**, 220
— menschliche, chemische Zusammensetzung: Zusammensetzung der Blutproteine anämischer Kranker, Bálint u. a. R. **107**, 76
Blutgerinnung, Reaktionsmechanismus ihrer Hemmung durch einige seltene Erden und durch Heparin, Dyckerhoff u. a. R. **107**, 77
Blutgerinnungssystem beim experimentellen Skorbut, Marx u. a. R. **107**, 77
Blutgruppenuntersuchungen, spektrometrische, chemische und kolloidchemische, Gróh. O. **107**, 67
Blutkuchen, spontane Reaktion, Werner. R. **106**, 71
Blutplasma, Chemie nach Blockierung des retikuloendothelialen Systems, Manta u. a. R. **106**, 70
— strukturbedingte Wirkungen, Wunderly u. a. R. **106**, 65
Blutplättchen, Agglutination, Ollgaard. R. **106**, 155
Blutserum von Tumorratten, Gärungsfermente, Warburg u. a. R. **106**, 70
Boden, Basenaustauscher aus britischen Rohstoffen, Ingleson u. a. R. **107**, 219
— Wechselwirkung des Humats mit seinen mineralischen Bestandteilen, Tschapek und Ssakun. O. **107**, 41
Braunkohle, chemische Aufbereitung unter Berücksichtigung eines eigenen Verfahrens, Genninger. O. **107**, 56
Bubblsil, Ersatz für Kapok, Marks. R. **107**, 78
Buchgewerbe, Berichte des Kuratoriums der Forschungs- und Lehranstalt zu Leipzig. B. **107**, 221

Characeen, Indifferenzstreifen, Barg. R. **106**, 156
Chemie, anorganische, Lehrbuch, Hückel. B. **107**, 80
— anorganische, Lehrbuch, Remy. B. **107**, 159
— Lehrbuch, Holleman. B. **106**, 227
— Lehrbuch für das anorganisch-chemische Praktikum, Jander. B. **107**, 80
— organische, Geschichte seit 1880, Walden. B. **107**, 220
— physikalische, Einführung, Lange. B. **106**, 159
Chemisches Rechnen, Grundlagen, Poethke. B. **107**, 222
Cholesterin, Verteilung des gebundenen und freien im Milzdepotserum, Goreczky u. a. R. **106**, 223
Chromatinfäden, mechanisch beanspruchte, Dehnungsmoduln und Doppelbrechung, Pfeiffer. R. **106**, 222
Chromatische Analyse, Entwicklung der Verdrängung, Tiselius. R. **106**, 220
Chromatographie. Michel Tswett, der Erfinder der chromatographischen Adsorptionsanalyse, Dhéré. R. **106**, 220
Colchicinierte Pflanzen, Mairold. R. **106**, 222

Desaminierung, Umwandlung einiger Sphäroproteine in Linearproteine, Jirgenssons. R. **107**, 74
Dextranmoleküle, elektronenmikroskopische Untersuchung, Ingelman u. a. R. **107**, 153
Diatomeenplastiden, Pathologie, Plaß. R. **106**, 71
Dielektrische Flüssigkeiten, Stromleitung bei hohen elektrischen Feldern, Ruhle. R. **106**, 67
Diffusion von Gasen durch Gummifolien, Riehl. O. **106**, 201
Diffusions- und Dialysekoeffizienten der positiv geladenen Elementarionen, Spandau. R. **106**, 68
Diphtherie, toxische, Permeabilität der Leberkapillaren, Ströder. R. **106**, 227
Diphtherische Intoxikation, Permeabilitätsprobleme, Ströder. R. **106**, 227
Disperser Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung, Balarew. O. **106**, 116
Doppelbrechung, elektrische und magnetische, und Dichroismus kristalliner Suspensionen und kolloider Lösungen, Theorie, Procopiu. O. **106**, 98
Doppelbrechungsart, neue, in orientierten Gelen, Vermaas. R. **106**, 219
Druck. Physik und Chemie des Flachdrucks, Rupp. B. **107**, 221

Eierstock. Beobachtungen am Mäuseeierstock nach Vitalfärbung mit Trypanblau, Keller. R. **106**, 155
Eisen, Bildung organischer Substanz beim Lösen, Ackermann. O. **106**, 150
Eisenbestimmung, spektralphotometrische, mit o-Phenantrolin und $\alpha\alpha'$-Dipyridyl, Borei. R. **106**, 67
Eisenerze, physikalische und chemische Vorgänge beim Sintern, Hartmann. R. **107**, 156
Eiweiß-Phosphatid-Salze, Wagner-Jauregg u. a. R. **106**, 223
Eiweißabbau, proteolytischer, Modellversuche, Albers u. a. R. **106**, 70
Eiweißfraktionen, Apparat zur Trennung, Macheboeuf. R. **107**, 152

Eiweißkörper des Bauchwassers, chemische Zusammensetzung, Bálint u. a. R. **107**, 76
— Kohlehydratgruppe und Ozonisierung, Gróh und Weltner. O. **107**, 141
— als Riesenionen, Weber. R. **106**, 219
Eiweißstoffe und Schwermetalle, Komplexaffinität: Einfluß des Säuregrades und Natriumchlorids auf die Ausflockung von Eiweißstoffen durch Hg-Salze und die Hg-Bindung an Eiweißstoffe; Hg-Verbindung an Nicht-Eiweißstoffe, zugleich Mechanismus der Takata-Reaktion, Haarmann. R. **106**, 66
Eiweißstruktur des Pferdeserums, Änderung unter Einfluß der Immunisierung, Löhlein. R. **106**, 221
Elastizität des Kautschuks, Temperaturabhängigkeit, Ueberreiter. R. **106**, 74
— Temperaturabhängigkeit der Rückprallelastiziät kautschukelastischer Stoffe, Stöcklin. R. **106**, 73
Elektrische Potentialdifferenzen an Pflanzengeweben, Umrath. R. **106**, 222
Elektrochemie, organische, Fichter. B. **106**, 228
Elektrolyte, physikalische Chemie, Lange. R. **106**, 220
Elektrolytische Metallabscheidung, Rolle der Inhibitoren, Fischer. O. **106**, 50
Elektronen, Geschwindigkeitsverteilung bei der Feldemission, Müller. R. **106**, 64
Elektronen. Sekundäremission reiner Metallschichten im ungeordneten und geordneten Zustand und deren Durchlässigkeit für Sekundärelektronen, Suhrmann u. a. R. **106**, 65
Elektronen-Mikrokinematographie mit dem Universal-Elektronenmikroskop, v. Ardenne. R. **106**, 153
Elektronenmikroskop. Auflösungsvermögen des Feldelektronenmikroskops, Müller. R. **106**, 220
— Auflösungsvermögen für Selbststrahler, Recknagel. R. **106**, 153
Elektronenmikroskopie, Anwendung beim Studium hydrothermaler Silikatreaktionen, Noll. O. **107**, 181
Elektronenmikroskopische Abbildungen, Ränder, Boersch. O. **106**, 169
— Untersuchung von Dextranmolekülen, Ingelman u. a. R. **107**, 153
— — von Montmorillonitbildung aus zersetztem Biotit, Bujor. R. **106**, 221
Elektronenoptische Bilder hochisolierender Einkristalle, die wandernden Schlieren, insbesondere Molybdänoxyd, Seemann. O. **107**, 190
Elementarionen, positiv geladene, Diffusions- und Dialysekoeffizienten, Spandau. R. **106**, 68
Emulsionen für die Metallbearbeitung, Stäger u. a. R. **106**, 226
Energiewanderungs-Vorgänge und ihre Bedeutung für biologische Prozesse, Riehl u. a. R. **107**, 215
Entfärbungs- und Klärmittel, Aehnelt. B. **107**, 222
Entmischung, flüssig-flüssige, einiger Lipoproteide, Lepeschkin. R. **107**, 131
Entwickler, Hydrosulfit, ein chemischer oder physikalischer? Rzymkowski. O. **107**, 64
Enzym, mucolytisches, des Säugerhodens, Hahn. R. **107**, 76
Erbsen, Einfluß der Wasserzusammensetzung auf ihre Aufbereitung, Lochmüller. R. **107**, 158
Erdkern, stoffliche Entwicklung, Muck. R. **107**, 153
Erdölharz-Emulsionen, Paice. R. **106**, 159
Erinnerungsvermögen der festen Materie, Experimentelles, Hüttig und Kunda. O. **106**, 166
Esterschwefelsäuren, hochmolekulare, Vorkommen im Granulationsgewebe und bei der Epithelregeneration, Sylvén. R. **106**, 159
Eukolloide Stoffe in Lösung, Formen der Funktion zwischen Viskosität und Teilchengröße, Ostwald. O. **106**, 1

Fäden s. Chromatinfäden; Fasern; Glasfäden
Fadenmoleküle, Aufrollung in strömenden Lösungen, Kuhn u. a. R. **107**, 213
Fällungsvorgänge, Težak. R. **106**, 153
Farben s. Metallfarben
Färben mit Indanthrenfarbstoffen, Spezialmethoden, Grund. R. **106**, 157
Farbfilme, Schrumpfung, Carrick u. a. R. **107**, 152
Farbstoff, basischer, sein Permeationsvermögen, verglichen mit demjenigen einiger Anelektrolyte, Collander u. a. R. **106**, 222
Farbstoffe, fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen über ihre Ausscheidung bei Periplaneta, Gersch. R. **106**, 155
— Reaktionen mit Zellsubstanzen, Kelley. R. **106**, 76
Färbungen von Fasern, längspolarisierte Fluoreszenz, Ziegenspeck. O. **106**, 62
— gleichmäßige, auf Zellulosefasern, Hajo R. **106**, 225
Faser als Form- und Funktionselement des Organismus, Berg. R. **106**, 153
Faserbau der Zellulose, Lauer. O. **107**, 93
Faserbildende vollsynthetische Hochpolymere, chemische Konstitution und Kolloidstruktur, Broser, Goldstein und Krüger. O. **106**, 187
Faserfärbungen, längspolarisierte Fluoreszenz, Ziegenspeck. O. **106**, 62
Fasern aus Zellulose, Lauer u. a. R. **107**, 74
— Bubblsil, Ersatz für Kapok, Marks. R. **107**, 78
— Chloramine und native Gespinstfasern, Haller. R. **107**, 78
— zellulosehaltige, Xanthogenierung in Emulsion zwecks Bestimmung der Xanthogenatviskosität und des Durchschnitts-Polymerisationsgrades: Entwicklung einer neuen Meßmethodik, Jayme und Wellm. O. **107**, 163
— s. a. Bastfasern; Zellulosefasern
Faserstoffe, Beziehungen zwischen morphologischem Aufbau und Güte, Franz. R. **106**, 65
Ferri(III)hydroxydsol, wärmekoaguliertes, Adsorptionswärme, Dobrowsky. O. **106**, 46
Feste Körper, Anwendbarkeit der radioaktiven Indikatormethode zur Bestimmung ihrer Oberfläche, Imre. O. **106**, 39
— Materie, Experimentelles zu ihrem Erinnerungsvermögen, Hüttig und Kunda. O. **106**, 166
— Stoffe, aktive, Eigenschaften und Auswirkungen und die Oberflächenchemie, Fricke. R. **106**, 64
— — reaktionsfördernde Faktoren, Hedvall. R. **107**, 151
— Systeme, disperser Bau und dessen thermodynamische Begründung, Balarew. O. **106**, 116
Fettembolie, Phathogenese, Pfanner. R. **106**, 72
Fettspeicherung und Zuckerpermeabilität einiger Diatomeen, Höfler. R. **107**, 155
Fettuntersuchungsmethoden, Paleni. R. **107**, 153
Filterhilfsstoffe, Bewertung, Cogger u. a. R. **107**, 78
Flaschenverschlüsse aus Gelatine, Henk. R. **106**, 158
Fluorescein, Verteilung und Ausscheidung bei Aphiden, Gersch. R. **106**, 155

Fluoreszenz, längspolarisierte, von Faserfärbungen, Ziegenspeck. O. **106**, 62
Fluoreszenzmikroskopie zur Beobachtung des Stoffaustausches im Kapillargebiet, Teichmann. R. **107**, 79
Fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen üb. die Ausscheidung von Farbstoffen bei Periplaneta, Gersch. R. **106**, 155
Flüssigkeiten, kristalline, molekulare Ordnung, Weygand. R. **106**, 154
— Übermolekülbildung, Merkel. R. **107**, 74
— und Flüssigkeitsgemische, randbedingte Kugelpackungen und Modellversuche zu ihrer Raumbeanspruchung, Harms u. a. B. **107**, 221
Formaldehyd-Kondensation als Beispiel einer organischen Autokatalyse, Langenbeck. R. **106**, 220
Formbildungsprozesse bei einem sehr primitiven Metazoon, Brøndsted. R. **106**, 155
Forstwirtschaft, Bedeutung der Holzschliffherstellung, Gärtner. R. **107**, 217
Frittungsverlauf von Al-Pulvern im Vakuum und im Wasserstoffstrom, verfolgt durch Sorptionsmessungen, Hüttig u. a. R. **106**, 157

Gallensteinentstehung vom Standpunkt der Röntgenologie, Kommerell. R. **107**, 214
Gärungschemische Vorgänge im Hartkäse, Hostettler. B. **107**, 222
Gärungsferment, Isolierung und Kristallisation aus Tumoren, Kubowitz u. a. R. **106**, 223
— Zymohexase, Isolierung und Kristallisation, Warburg u. a. R. **106**, 156
Gärungsfermente im Blutserum von Tumorratten, Warburg u. a. R. **106**, 70
Gasadsorption an Kupferoxydul und dessen elektrische Eigenschaften, Brauer und Müller. O. **107**, 129
Gase, Diffusion durch Gummifolien, Riehl. O. **106**, 201
Gefäße, Permeabilität, Sturm. R. **106**, 222
Gelatine für Flaschenverschlüsse, Henk. R. **106**, 158
— neues Verfahren zu ihrer Entmineralisierung, Rousselot. R. **107**, 75
— Leim und Kunststoffe aus Kollagen, Küntzel. R. **107**, 213
Gelatinen verschiedenen isoelektrischen Punktes, Absorptionsbanden in ihrem Ultraviolettspektrum, Rousselot. R. **107**, 75
Gele, biogene, Aufbau, Frey-Wyssling. R. **106**, 66
— orientierte, eine neue Doppelbrechungsart, Vermaas. R. **106**, 219
Gemüse, naturgesäuerte, Hartkochen, Reinhold u. a. R. **107**, 219
Geophysik, praktische, Meisser. B. **106**, 160
Gerinnungsaktivität von Plasmen und Thrombokinase, Schwächung durch Extraktion mit Äther und Benzol, Dyckerhoff u. a. R. **106**, 69
Germanin (Bayer 205), physikalisch-chemische und biologische Eigenschaften, Jirovec. R. **106**, 224
Geschmacksinnes- und Permeabilitätsforschung, Hahn. R. **106**, 70
Gewebe, formalisierte, Polymerisationsgradbestimmungen, Vogel. R. **106**, 75
— Innenfärbung durch Metallreduktion, Kögel. R. **107**, 219
— Stoffwechselvorgänge unter physiologischen und pathologischen Bedingungen, Druckrey. R. **107**, 216
— Vorkommen hochmolekularer Esterschwefelsäuren im Granulationsgewebe und bei der Epithelregeneration, Sylvén. R. **106**, 159
Gewebezellen in vitro, Bedeutung der Aminosäuren, Fischer. R. **106**, 154
Gifte der Kröten, Behringer. R. **106**, 155
— s. a. Mitosegifte
Giftwirkung von Seewasser verschiedener Konzentration auf Gammarus pulex und einige Vergiftungsgleichungen, Macovski u. a. R. **107**, 154
Glas, s. Plexiglas
Gläser, geblähte, Freytag. R. **106**, 225
Glasfäden-Untersuchungen, Freytag. R. **106**, 66
Glasfäden, Wissenschaft und Technik eines Faserrohstoffes: Glasseide und Glasfaser, Freytag. R. **107**, 152
Glasindustrie, Schmelzbeschleuniger, Dietzel. R. **106**, 157
Graphisches Gewerbe, Anwendungsmöglichkeiten für Bentonit und Netzmittel. B. **107**, 221
Grashalm und Farnannulus, paramizellare Festigung in den Federkonstruktionen, elastische gegenmizellare Dehnbarkeit der Gelenke und plastische gegenmizellare Deformierbarkeit der Meristeme, Ziegenspeck. R. **106**, 73
Grenzflächen, optisch aktive, Verhalten von Antipoden, Karagunis und Nikolaïdis. O. **106**, 112
Gummierungen, Grenzwerte für gummifeindliche Bestandteile, Kluckow. R. **106**, 225
Gummifolien und die Diffusion von Gasen, Riehl. O. **106**, 201
Gummipflegemittel und Schlauchdichtungsmittel, Kluckow. R. **106**, 157

Haare, gedehnte, besonders gekämmte, und Einwirkung aromatischer Verbindungen und von Terpenen, Lochte und Brauckhoff. O. **107**, 135
Haften, gegenseitiges, räumlich nicht mischbarer Stoffe: Theorie der Randwinkel, insbesondere von Flüssigkeiten an Festoberflächen, v. Eichborn. O. **107**, 107
Halogenierungsprodukte der höhermolekularen Kohlenwasserstoffe, Zusammensetzung, Asinger. R. **107**, 217
Hämoglobin. Redoxpotential Methämoglobin-Hämoglobin, Havemann. R. **106**, 223
— sauerstoffaktivierende Wirkung, Yamafuji u. a. R. **106**, 224
Hämolytische Wirkung von Säuren und Basen, Albers u. a. R. **106**, 156
Hartgewebelagerbuchsen, Öl- und Wasseraufnahme, Nitsche. R. **106**, 77
Hartmetalle, Patentlage, Waeser. P. B. **106**, 229
Harzderivate von Akrylaten, Dauvillier. R. **106**, 75
Haut, Histologie bei Morbus Basedowii und bei Myxödem, Diehl. R. **106**, 155
Hefe, Thrombokinase. Phyto-Thrombokinase, Dykkerhoff u. a. R. **106**, 69
Hefezellen, Veränderungen durch Röntgenstrahlen und durch chemische Substanzen, v. Euler u. a. R. **106**, 155
Hirnödem und Hirnschwellung, Zülch. R. **107**, 215
Histochemische Bedeutung und Funktion der interfibrillären Granulationen der gestreiften Muskelfaser der Artropoden und Vertebraten, Ciaccio. R. **107**, 219
Hochpolymere, Lösungszustand: Viskositätsmessungen an Viskoselösungen, Takei. O. **106**, 30
— Substanzen, Arbeitsmethoden und Ergebnisse der Thermochemie, Roth u. a. R. **106**, 157, 158
— vollsynthetische, faserbildende, chemische Kon-

stitution und Kolloidstruktur: Molekülstruktur, Kolloidstruktur und physikalische Eigenschaften der mesomeren Kettenpolymeren, Broser, Goldstein und Krüger. O. **106**, 187
Hoden. Das mucolytische Enzym des Säugerhodens, Hahn. R. **107**, 76
Holz, chemische Anatomie, Staudinger. R. **106**, 226
Holz- und Putzbehandlung durch Anstrich, Gieseking. R. **106**, 226
Holzbehandlung, chemische und physikalische Grundlagen, Wagner. R. **107**, 216
Holzschliffherstellung, Bedeutung für die Forstwirtschaft, Gärtner. R. **107**, 217
Hülsenfrüchte, Härtung in kalkhaltigem Wasser, Heupke u. a. R. **107**, 219
Humat, Wechselwirkung mit den mineralischen Bestandteilen des Bodens, Tschapek und Ssakun. O. **107**, 41
Humus, kolloidchemische Eigenschaften. Dioxanextraktion und Dispersitätschemie des Fichtenholzlignins, Perrenoud. O. **107**, 16
— und Humussäuren, Frömel. R. **106**, 219
Hydrierung von Benzylestern im Kontakt mit Nickelkatalysatoren, Naves. R. **107**, 214
Hydrosulfit, ein chemischer oder ein physikalischer Entwickler? Rzymkowski. O. **107**, 64

Imprägnierung gegen Nässe, Feuer, Fäulniserreger und Insekten, Stühmer. R. **106**, 159
— sieben Fragen über ihr Wesen, Mecheels. R. **106**, 76
Indanthren-Farbstoffe, Spezialmethoden zum Färben, Grund. R. **106**, 157
Indifferenzstreifen der Characeen, Barg. R. **106**, 156
Infektionskrankheiten, Störung des Mineralstoffwechsels und der Kapillarpermeabilität, Dieckhoff. R. **106**, 70
Inhibitoren, Rolle bei der elektrolytischen Metallabscheidung, Fischer. O. **106**, 50
Ionen s. Elementarionen
Ionenquelle, eine neue, Heil. R. **107**, 213
Isolierschichten, Prüfung von Lackdrähten auf ihre Härte und mechanische Widerstandsfähigkeit, Niesen. R. **106**, 77
Isolierstoffe, Einfluß des Trocknungsgrades und der Temperatur auf die Rückspannung, Agular. O. **107**, 205
— synthetische, in der Hochspannungskabeltechnik, Wallraff. R. **106**, 78

Kalke, kambrische, der Sierra Morena (Spanien), Lithogenesis, Simon. R. **107**, 76
Kältewirkungen, biologische, und plasmatische Frostresistenz, Ullrich. R. **107**, 155
Kalziumkarbonatablagerungen, rhythmische, auf lebenden Pflanzenzellen, Küster. O. **106**, 138
Kapillarbewegung und Diffusion von Lösungen in Papier, Liesegang. R. **106**, 75
Kapillarerscheinungen, Scheinoptik, Liesegang. O. **107**, 128
Kapillarwellen mit Oberflächenzähigkeit, Wieghardt. R. **106**, 67
Kartoffel s. Speisekartoffel
Käse. Die gärungschemischen Vorgänge im Hartkäse, Hostettler. B. **107**, 222
Katalase und Virus, Yamafuji u. a. R. **106**, 224
Katalysatoren Legierungen, Schwab u. a. R. **107**, 73
Katalyse. Die Formaldehyd-Kondensation als Beispiel einer organischen Autokatalyse, Langenbeck. R. **106**, 220
— heterogene, Zusammenwirken von Strömung, Diffusion und chemischer Reaktion, Wagner. R. **106**, 227
Kathepsin: Intrazelluläre Proteinasen tierischen und pflanzlichen Ursprungs, Schäffner u. a. R. **107**, 215
Kautschuk, Abnutzung, Leclerc. R. **107**, 78
— aktuelle Probleme, An. R. **107**, 156
— aus Kok-Saghyz, Demongeot u. a. R. **106**, 226
— Auswahl und Verwendung von Regenerativkautschuk, Palmer u. a. R. **106**, 74
— Der Research Association British Rubber Manufacturers-Härteprüfer, Scott u. a R. **107**, 213
— Die den T-50-Wert bestimmenden Faktoren, Gardner R. **107**, 217
— Gesichtsplastiken, Mathews. R. **106**, 74
— Hysterese von Reifenmischungen, Mackay u. a. R. **106**, 226
— Hystereseprüfung an Autoreifenkautschuk, Mackay u. a. R. **107**, 217
— Laboratoriumsapparate, Walter. R. **106**, 158
— Theorie und Praxis bei der Messung mechanischer Eigenschaften, Houwink. R. **106**, 73
— Verwendbarkeit von Regenerativkautschuk in Reifen- und Schuhmischungen, Dawson u. a. R. **106**, 75
— und Neopren, Bestimmung des Scorching mit Hilfe des Mooney Plastometers, Weaver. R. **107**, 217
— vulkanisierter, Arten der Schwefelbindung, van Amerongen u. a. R. **107**, 156
Kautschukchemie, analytische Methoden, Hilton. R. **106**, 74
Kautschukelastische Stoffe, Temperaturabhängigkeit der Rückprallelastizität, Stöcklin. R. **106**, 73, 225
Kautschukelastizität, Temperaturabhängigkeit, Ueberreiter. R. **106**, 74
Kautschukmischungen, kriegsbedingte Austauschstoffe, Curran. R. **106**, 74
Kautschukregenerierung, Verfahren, Stern. R. **106**, 74
Kautschukverfestigende Wirkung von Mapico 297, An. R. **107**, 217
Kautschukvulkanisation, elektrische Untersuchung, Waring. R. **107**, 217
Kautschukwissenschaft, Anwendungen und Ergebnisse physikalischer Methoden: Arbeitsmethoden und Ergebnisse der Thermochemie auf dem Gebiet hochpolymerer Substanzen, Roth u. a. R. **106**, 157, 158
Kautschuke, afrikanische, Jakobs. R. **106**, 158
Keramik. Terra sigillata und die Schwarz-Rot-Malerei der Griechen, Schumann. R. **107**, 216
Keratin s. Wollkeratin
Klär- und Entfärbungsmittel, Aehnelt. B. **107**, 222
Klebstellen, Abhängigkeit ihrer Haftfestigkeit von ihrer Schichtdicke, Bikerman. R. **107**, 213
Klebstoffe, synthetische, im Wettbewerb mit Tier- und Pflanzenleimen, Petz. R. **107**, 156
Kochgut, Beeinflussung durch Mineralsalze und Härtung der Hülsenfrüchte in kalkhaltigem Wasser, Heupke u. a. R. **107**, 219
Kohlenstoff, kolloider, Vanzetti. R. **106**, 220
Kohlenwasserstoffe, höhermolekulare, Zusammensetzung der Halogenierungsprodukte, Asinger. R. **107**, 217

Kollagen für Gelatine, Leim und Kunststoffe, Küntzel. R. **107**, 213
Kollagenfibrillen, polarisationsmikroskopische Messungen in vitro, Pfeiffer. R. **106**, 156
Kollagenquerstreifung und Grundsubstanz, Wolpers. R. **106**, 65
Kolloidbildung durch Sättigen aller Affinitätseinheiten, Gnezda. B. **106**, 80
Konvektion, zellulare, und Sonnengranulation, Siedentopf. R. **107**, 53
Korrosion, elektrochemischer Mechanismus, Masing. R. **107**, 78
Kristalle. Die wandernden Schlieren in elektronenoptischen Bildern hochisolierender Einkristalle, insbesondere Molybdänoxyd, Seemann. O. **107**, 190
Kristalline Flüssigkeiten, molekulare Ordnung, Weygand. R. **106**, 154
Kristallstruktur und innerkristalline Quellung des Montmorillonits, Hofmann u. a. R. **106**, 221
Krötengifte, Behringer. R. **106**, 155
Kugelpackungen, Geometrie, Straubel. O. **106**, 81
— randbedingte, und Modellversuche zur Raumbeanspruchung von Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen, Harms u. a. B. **107**, 221
Kunstharz, Staubexplosion beim Mahlen, Keicher. R. **107**, 156
Kunstharzpressereien, Energieersparnis, Brandenburger. R. **106**, 77
— Leistungssteigerung, Achilles u. a. R. **106**, 77
Kunstharzpreßmassen, Fließeigenschaften, Schwittman. R. **106**, 78
— härtbare, Verarbeitungseigenschaften, Mehdorn. R. **106**, 78
Kunstharzpreßteile, Wert von Versteifungen, Schmidle. R. **106**, 76
Kunststoffe. Anwendung von Schieber und Schwenkwerkzeugen, Weprek. R. **106**, 78
— Bestimmung der Stoßfestigkeit, Schwittmann. R. **106**, 78
— Günstigste Elementezahl von Mehrfachformen, Meisinger. R. **106**, 77
— härtbare, Vergleich der Verfahren zur Verarbeitung, Weprek. R. **107**, 79
— mechanische Festigkeitseigenschaften, Hesselbarth u. a. R. **106**, 79
— Technik der Vinidurauskleidung, Sirot. R. **106**, 77
— und andere synthetische Isolierstoffe in der Hochspannungskabeltechnik, Wallraff. R. **106**, 78
— wärmebildsame, für Schilder, Krannich. R. **106**, 227
— s. a. Preßstoff; Spritzguß; Vinylchlorid
Kunststofftechnik, chemische Grundlagen, Lepsius. R. **106**, 77
Kupferoxydul, Gasadsorption und elektrische Eigenschaften, Brauer und Müller. O. **107**, 129
Küster, Ernst, und die Kolloidchemie, Liesegang. O. **107**, 161

Lackfilme, Feuchtigkeitsdurchlässigkeit, Roßmann u. a. R. **107**, 158
Lackherstellung, neuzeitliche, Technik, Stock. B. **106**, 80
Latex, positiver, Herstellung, Sarrut. R. **106**, 158
— und kolloider Ton, van Rossem u. a. R. **106**, 75
— zur Verstärkung von Socken, Piper. R. **106**, 74
Lederaustauschstoffe, neuartiges Prägeverfahren, Krause. R. **106**, 159
Legierungen als Katalysatoren, Schwab u. a. R. **107**, 73
Leimindustrie, Laboratoriumsbuch, Lehmann. B. **106**, 229
Leukozyteneinwanderung in vitro, Höra u. a. R. **106**, 221
Liebig, Justus von, Lebensgeschichte eines Chemikers, Blunck. B. **106**, 80
Lignin. Dioxanextraktion und Dispersitätschemie des Fichtenholzlignins, Perrenoud. O. **107**, 16
— in seiner industriellen Verwertung, Boyer. R. **107**, 217
Lipoid-Protein-Filme, gemischte, die sich mit Serumalbumin bilden, Salas. R. **106**, 219
Lipoproteide: Eiweiß-Phosphatid-Salze, Wagner-Jauregg u. a. R. **106**, 223
— flüssig-flüssige Entmischung, Lepeschkin. O. **107**, 131
Lößvorkommen bei Derenburg am Harz, Jung, R. **106**, 68

Makromolekulare Lösungen in extremer Verdünnung, einfache Theorie der Viskosität auf Grund der veränderlichen Knäuelgestalt, Hermans. O. **106**, 22; Allgemeine Betrachtungen über die Konzentrationsabhängigkeit, Hermans. O. **106**, 95
— Stoffe, neue Methoden der Molekulargewichtsbestimmung, Jirgensons. R. **106**, 78
Makromoleküle. Einführung in das Journal für makromolekulare Chemie, Thiessen. R. **107**, 75
Malerei in Schwarz-Rot der Griechen und die Terra sigillata, Schumann. R. **107**, 216
Mangan, Verteilung im tierischen Organismus mit $^{56}_{25}$Mn als Indikator, Born u. a. R. **106**, 70
Manganvergiftungen und Manganpneumonien, Heine. R. **107**, 216
Maßanalyse, Jander u. a. B. **107**, 160
Membranen, lebende, Permeabilität, Macovski u. a. R. **106**, 68, 70
— — Permeabilität: Giftwirkung von Seewasser verschiedener Konzentration auf Gammarus pulex und einige Vergiftungsgleichungen, Macovski u. a. R. **107**, 154
Mercerisieren, hundert Jahre, Döhle. R. **106**, 66
Metall, Emulsionen für die Bearbeitung, Staeger. R. **106**, 226
Metallabscheidung, elektrolytische, Rolle der Inhibitoren, Fischer. O. **106**, 50
Metalle. Keimeffekt beim Eintritt der Supraleitung, Justi. R. **107**, 156
Metallfarben des Schildkäfers Aspidomorpha, Schmidt. R. **106**, 72
Metallschichten, reine, Sekundäremission im ungeordneten und geordneten Zustand und Durchlässigkeit für Sekundärelektronen, Suhrmann u. a. R. **106**, 65
Metaphosphate, hochmolekulare, Messung und Berechnung von Sedimentationsgleichgewichten, Lamm. R. **107**, 75
Metazoon, sehr primitives, Formbildungsprozesse, Brøndsted. R. **106**, 155
Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen, Kofler. B. **107**, 80
Mitose, Mechanik, Geitler. R. **106**, 218
Mitosegifte, körpereigene, Bemerkungen zu Lettrés Theorie über ihre Bedeutung, Knake. R. **106**, 222
Mizellverlauf als Ursache von Federfestigung und Dehnbarkeit, Ziegenspeck. R. **106**, 73
Molekulargewicht, Berechnung aus Sedimentation und Diffusion von Kolloidelektrolyten in einem salzhaltigen Medium, Lamm. R. **107**, 75
— der Biokolloide nach der Methode der longitudina-

len Streuung und seine durch Wärme und Licht hervorgerufenen Veränderungen, Lepeschkin. R. **106**, 67
Molekulargewichtsbestimmung makromolekularer Stoffe, neue Methoden, Jirgensons. R. **106**, 78
Moleküle. Übermolekülbildung in Flüssigkeiten, Merkel. R. **107**, 74
— s. a. Fadenmoleküle
Molybdänoxyd, die wandernden Schlieren in elektronenoptischen Bildern hochisolierender Einkristalle, Seemann. O. **107**, 190
Montmorillonit, Kristallstruktur und innerkristalline Quellung, Hofmann u. a. R. **106**, 221
Montmorillonitbildung aus zersetztem Biotit, elektronenmikroskopische Untersuchung, Bujor. R. **106**, 221
Muskelermüdung und Nebenniere, Verzár. R. **107**, 154
Muskelfaser, gestreifte, der Artropoden und Vertebraten, histochemische Bedeutung und Funktion der interfibrillären Granulationen, Ciaccio. R. **107**, 219
Myrorhiza, Burgeff. R. **106**, 155

Nervenzellen, Protein-Stoffwechsel während des Wachstums und der Funktion, Sylvén. R. **106**, 159
Nervleitung als Wechselwirkungseffekt in der Eiweißkette, Schmidt. R. **107**, 214
Netzmittel und Paradentalschäden, Mattig u. a. R. **107**, 219
Nitrozelluloselacke, Kraus. R. **107**, 78
Nuklein der Gewebe und extrahierte Nukleoproteine, quantitativer Vergleich, Kelley. R. **106**, 76

Oberfläche fester Körper, Anwendbarkeit der radioaktiven Indikatormethode zu ihrer Bestimmung, Imre. O. **106**, 39
Oberflächen flüssiger und fester Stoffe, Energie- und Ordnungszustand der Atome, Haul. O. **106**, 152
Oberflächenbestimmungen und Diffusionsmessungen mittels radioaktiver Edelgase, Zimens. R. **106**, 218
Oberflächenchemie und Eigenschaften und Auswirkungen fester Stoffe, Fricke. R. **106**, 64
Öle, Reinigung mit Hofa-Filterstoff, Rühlemann. R. **106**, 159
— s. a. Erdöl
Optik. Scheinoptik bei Kapillarerscheinungen, Liesegang. O. **107**, 128
Optisch aktive Grenzflächen, Verhalten von Antipoden, Karagunis und Nikolaïdis. O. **106**, 112
Organische Stoffe, quantitative Bestimmung ihrer Gemische, Kofler. R. **107**, 214
— Substanzen, Kennzeichnung durch Mikromethoden, Kofler. B. **107**, 80
Organometallverbindungen, Runge. B. **107**, 221
Osmotischer Druck, Dobry u. a. R. **106**, 220

Papier, Beschreiben mit Tinte, Brecht u. a. R. **107**, 75
— Bewegungen von Lösungen, Liesegang. R. **106**, 75
Papiere aus Fichten-Sulfitstoffen, Zugfestigkeit, Klauditz. R. **106**, 153
— und Zellstoffe, Benetzungs- und Saugfähigkeit, Agahd. R. **107**, 75
Papierhalbstoffe, Veränderung durch Kollergangarbeit, Wurz. R. **106**, 226
Papierprüfung, Doppelreaktion für die Federstrich- und Schwimmprobe, Noll. R. **107**, 75
Peptidasen, tierische: Bildung „natürlicher" und „unnatürlicher" Peptidasen in Organ- und Tumorzellen, Maschmann. R. **107**, 154
Peptidbindungen synthetischer Substrate, die Kontraktion, welche das Aufsplittern durch Trypsin und Chymotrypsin begleitet, Jacobsen. R. **106**, 153
Pergamentpapier, Beurteilung, Schwarz u. a. R. **107**, 217
Periodisches System der Elemente und Polygonfläche, Haenzel. R. **106**, 220
Periston, Plasmaähnlichkeit, Bennhold u. a. R. **107**, 216
Permeabilität der Gefäße, Sturm. R. **106**, 222
— der Schließzellen für Harnstoff, Reuter. R. **106**, 223
— des Protoplasmas, Temperaturabhängigkeit, Wartiovaara. R. **106**, 221
— lebender Membranen, künstliche Kieme als Hilfsmittel: Penetration von Amylalkohol durch eine Cellophanmembran, Macovski u. a. R. **106**, 70
— — — Prüfung der Vergiftungsgleichung $(c-c_0)(\tau-\tau_0-m)=m$ an der Saponinpenetration in das Kiemenepithelium von „Alburnus lucidus Heck", Macovski u. a. R. **106**, 68
— überlebender Zellen für Farbstoffe, Gordon. R. **106**, 156
— von Ballonstoffen für Wasserstoffgas, van Nouhuys. R. **106**, 158
Permeationsvermögen eines basischen Farbstoffs, verglichen mit demjenigen einiger Anelektrolyte, Collander u. a. R. **106**, 222
Pflanzen, colchicinierte, Mairold. R. **106**, 222
— physiologischer Mechanismus der endogenen Tagesrhythmik, Bünning. R. **106**, 72
— Quellungserscheinungen, Kosmat. R. **106**, 154
— verschiedener Höhenstufen, Quellung, Härtel. R. **106**, 71
Pflanzengewebe, Natur der elektrischen Potentialdifferenzen, Umrath. R. **106**, 222
Pflanzenzellen, lebende, Aufnahme und Speicherung des Auramins, Strugger. R. **106**, 222
— lebendige, rhythmische Ablagerungen, Lanz. R. **106**, 222
Photographische Anomalien und Entwicklung, Jausseran. R. **107**, 156
— Farbenentwicklungsverfahren, neuzeitliche, Vorlesungsversuch, Rzymkowski. O. **107**, 62
Physik, chemische, Lehrbuch, Eucken. B. **106**, 79
— Lehrbuch der Experimentalphysik, Bergmann u. a. B. **107**, 220
— praktische, Kohlrausch. B. **106**, 229
Physiologisches Praktikum: Physiologisch-chemisches Praktikum, Abderhalden. B. **106**, 80
Pigmente, Einfluß auf die Bindemittelhaltbarkeit, Wagner. R. **106**, 226
Plasmaamöben in geschleuderter Spirogyra, Toth u. a. R. **106**, 222
Plasmen und Thrombokinase, Schwächung der Gerinnungsaktivität durch Extraktion mit Äther und Benzol, Dyckerhoff u. a. R. **106**, 69
Plexiglas, spanabhebende Bearbeitung, Beckh. R. **106**, 76
Polarisierbarkeit, elektrische, von Nitella unter verschiedenen Bedingungen, Umrath. R. **107**, 155
Polymerisationsgrad-Bestimmungen an formalisierten Geweben, Vogel. R. **106**, 75
Polymerisationsreaktionen, Kinetik, Hauck. R. **106**, 79

Porphyra, Küster. R. **106**, 222
Praktikum, anorganisch-chemisches, Lehrbuch, Jander. B. **107**, 80
— physiologisches: Physiologisch-chemisches Praktikum, Abderhalden. B. **106**, 80
Preßstoff für Prüfstäbe und Preßformen zu ihrer Herstellung, Rupprecht. R. **106**, 76
— neue Bezeichnung. Bearbeitung von VDE0320 „Regeln für Formpreßstoffe", An. R. **107**, 79
— s. a. Spritzpreß
Preßstoffgleitlager in Entwurf und Ausführung, Güttner. R. **106**, 78
Protein. Gesamtprotein und organisches Jod in Kolloid und Zellen einzelner Follikel der Schilddrüse, Gresh u. a. R. **106**, 76
Protein-Stoffwechsel in Nervenzellen während des Wachstums und der Funktion, Hydén. R. **106**, 159
Proteinasen, intrazelluläre, tierischen und pflanzlichen Ursprungs, Schäffner u. a. R. **107**, 215
Proteine. Umwandlung einiger Sphäroproteine in Linearproteine bei Desaminierung, Jirgensons. R. **107**, 74
— Viskositätsmessungen an Lösungen verschiedener Desaminoproteine, Jirgensons. R. **107**, 75
Protoplasma, pflanzliches, Quellung und Entquellung, Küster. R. **107**, 155
Protoplasmabau, molekularer, und Zellenresistenz, Lepeschkin. R. **107**, 155
Protoplasmapermeabilität, Temperaturabhängigkeit, Wartiovaara. R. **106**, 221
Pufferungsfähigkeit in biologischen Systemen, Theorie, Dykyj. R. **107**, 155
Pulver, feines, Apparat und Verfahren zur Bestimmung seines Gewichtes, Knoblauch u. a. R. **107**, 152
Pulverdispersoide, Arbeiten 1939—1943, Meyer. S.-R. **106**, 214
— Raumerfüllung im begrenzten Raum, Meyer. O. **106**, 209, 212
Putz- und Holzbehandlung durch Anstrich, Gieseking. R. **106**, 226
Pyrit, Zwischenzustände bei der thermischen Zersetzung und Methoden ihrer Erfassung, Schwab und Karatzas. O. **106**, 128

Quecksilbernebel und Bleioxydrauche, Nagel, Jander und Scholz. O. **107**, 194
Quellung und Entquellung des pflanzlichen Protoplasmas, Küster. R. **107**, 155
Quellungserscheinungen an Pflanzen, Kosmat. R. **106**, 154
Quellungsstudien an Pflanzen verschiedener Höhenstufen, Härtel. R. **106**, 71
Radioaktive Indikatormethode, Anwendbarkeit zur Bestimmung der Oberfläche fester Körper, Imre. O. **106**, 39
Randwinkel, insbesondere von Flüssigkeiten an Festoberflächen, Theorie, v. Eichborn. O. **107**, 107
Reaktionsfördernde Faktoren bei festen Stoffen, Hedvall. R. **107**, 151
Rechnen, chemisches, Grundlagen, Poethke. B. **107**, 222
Redoxpotential Methämoglobin-Hämoglobin, Havemann. R. **106**, 223
Reißfestigkeit angelöster Steinsalzkristalle, Stranski. R. **106**, 154
Rhythmische Ablagerungen in lebendigen Pflanzenzellen, Lanz. R. **106**, 222
— Kalziumkarbonatablagerungen auf lebenden Pflanzenzellen, Küster. O. **106**, 138
Rhythmus. Physiologischer Mechanismus der endogenen Tagesrhythmik der Pflanzen, Bünning. R. **106**, 72
Ruhr, chemotherapeutische Anwendung der Sulfonamide, Stickl u. a. R. **107**, 79

Sahlbomscher Strömungsstrom, Liesegang. O. **106**, 139
Säuren und Basen, hämolytische Wirkung, Albers u. a. R. **106**, 156
Schafwolle, Ammoniakbehandlung, Schöberl. R. **106**, 68
Scheerungs—Spannungs-Diagramm zähelastischer Kontinua, Umstätter. O. **107**, 81
Schilddrüse, Gesamtprotein und organisches Jod in Kolloid und Zellen einzelner Follikel, Gresh u. a. R. **106**, 76
Schildkäfer Aspidomorpha, Metallfarben, Schmidt. R. **106**, 72
Schließzellen, ihre Harnstoffpermeabilität, Reuter. R. **106**, 223
Schmierfilme. Die Zwischenfilme. Die drei Bereiche der Schmierung, Marcelin. O. **106**, 140
Schmidt, Otto, 1874—1943, Hecht. R. **107**, 74
— W. J., 60 Jahre alt, Liesegang. O. **106**, 135
Schock. Vorkommen permeabilitätssteigernder Stoffe im Histaminschock, Roller. R. **106**, 222
Schrumpfung von Farbfilmen, Carrick u. a. R. **107**, 152
Sedimentation und Diffusion von Kolloidelektrolyten in einem salzhaltigen Medium und Berechnung des Molekulargewichts aus diesen Eigenschaften, Lamm. R. **107**, 75
Sedimentationsgleichgewichte hochmolekularer Metaphosphate, Messung und Berechnung, Lamm. R. **107**, 75
Seifenlösungen, röntgenographische und viskosimetrische Untersuchung, Heß. R. **107**, 218
Serum. Änderung der Eiweißstruktur des Pferdeserums unter Einfluß der Immunisierung, Löhlein. R. **106**, 221
— Physikalisch-chemische Eigenschaften gelösten Trockenserums, Lang u. a. R. **106**, 71
— Salzsäure-Kollargol-Reaktion und ein bisher noch nicht beschriebener Eiweißkörper, Rieberling. R. **106**, 71
Silikatreaktionen, hydrothermale, untersucht durch Elektronenmikroskopie, Noll. O. **107**, 181
Silikosebekämpfung durch Verwendung von Siliziumkarbid-Schleifsteinen, Jötten u. a. R. **106**, 73
Silikosefrage, mineralogische Grundlagen, Hellmers u. a. R. **106**, 73
Sintern von Eisenerzen, physikalische und chemische Vorgänge, Hartmann. R. **107**, 156
Skorbut, experimenteller, Blutgerinnungssystem, Marx u. a. R. **107**, 77
Socken, Verstärkung durch Latex, Piper. R. **106**, 74
Sodaschlacke, Verwertung, Dietzel u. a. R. **106**, 157
Sonnengranulation und zellulare Konvektion, Siedentopf. R. **107**, 153
Sorption organischer Dämpfe an Zellulosefasern, Lauer. O. **107**, 86
Spaltöffnungen einiger Monokotylen, Entwicklungsgeschichte im Lichte der Mizellierung und physikalisch-chemischen Beschaffenheit der Wände, Ziegenspeck. R. **107**, 77
Speisekartoffel, Lauersen. B. **107**, 160

Spritzgußformen für Teile mit Rohrauswerfern, Gastrow. R. **106**, 77
— für Teile mit niedrigen Hinterschneidungen, Gastrow. R. **106**, 159
Spritzgußteile, Gestaltung, Ehlers. R. **106**, 77
Spritzpreßformen zur Herstellung langer Hülsen, Brandenburger. R. **106**, 77
Stärke s. Weizenstärke
Stärkekörner, Altes und Neues, Wieler. R. **106**, 72
Staubexplosion beim Kunstharzmahlen, Keicher. R. **107**, 156
Staublunge durch Quarzit, Wätjen. R. **107**, 77
Staublungen, Bildung organischer Kieselsäureverbindungen, Holzapfel. R. **106**, 71
Steinsalzkristalle, angelöste, Reißfestigkeit, Stranski. R. **106**, 154
Stoffaustausch im Kapillargebiet, Beobachtungen mit Hilfe der intervitalen Fluoreszenzmikroskopie, Teichmann. R. **107**, 79
Stoffwechsel. Störung des Mineralstoffwechsels und der Kapillarpermeabilität bei schweren Infektionskrankheiten, Dieckhoff. R. **106**, 70
Stoffwechselvorgänge im Gewebe unter physiologischen und pathologischen Bedingungen, Druckrey. R. **107**, 216
Strahlen. Verschiedene Wirkung der α-Strahlen auf Kern und Plasma der Zelle, Petrová. R. **106**, 72
Strahlenwirkung, biologische, Theorie, Koyenuma. R. **107**, 215
Streptokokken, hämolytische, Bedeutung des Glykosefermentierungsvermögens in der Differentialdiagnostik und in bezug auf die Wundheilung, Fonyó. R. **106**, 224
Stromleitung in dielektrischen Flüssigkeiten bei hohen elektrischen Feldern, Ruhle. R. **106**, 67
Strömungsstrom, Sahlbomscher, Liesegang. O. **106**, 139
Struktur der Bakterienzellulose, Franz u. a. R. **106**, 65
Strukturforschung und Mikrobiologie, Grenzfragen, Ruska. R. **107**, 214
Strukturmechanik zähelastischer Kontinua: Das Scheerungs—Spannungs-Diagramm, Umstätter. O. **107**, 81
Sulfanilamid und Zellatmung, Řeřábek. R. **106**, 69
Sulfat, Bestimmung bei Anwesenheit störender Kationen, Goehring u a. R. **107**, 213
Sulfonamide, Wirkungsweise, und chemotherapeutische Anwendung bei Ruhr, Stickl u. a. R. **107**, 79
Sulfonate, aliphatische, und ihre verschiedenen Anwendungen, Delarozière. R. **106**, 227
Supraleitung, Keimeffekt beim Eintritt, Justi. R. **107**, 156

Tabakmosaikvirus, Ultraviolettabsorption, Schramm u. a. R. **107**, 77
Teermassen, Minderung des Fließens unter Druck, Riehm. R. **106**, 226
Teilchengröße und Zerteilung von Stoffen in den drei Aggregatzuständen, Henglein. R. **107**, 158
Terra sigillata und die Schwarz-Rot-Malerei der Griechen, Schumann. R. **107**, 216
Textilveredlung, kolloidchemische Vorgänge, Lietz. R. **106**, 158
Thrombokinase der Hefe. Phyto-Thrombokinase, Dyckerhoff u. a. R. **106**, 69
Tinte beim Beschreiben von Papier, Brecht u. a. R. **107**, 75
Titration, potentiometrische und konduktometrische, im Vakuum, Kunst u. a. R. **106**, 67
Traubenzucker, Anwendung in der inneren Medizin, Hassenkamp. R. **106**, 72
Trockenelemente, Ersatz des Weizenmehls als Elektrolytverdicker, Müller u. a. R. **107**, 78
Trocknung quellwasserhaltiger Stoffe im Zerstäubungstrockner, Edeling. R. **107**, 79
Tropfen und Flüssigkeitsstrahlen, Wirbel in mikroskopischen Tälern bei ihrem Aufprallen auf eine feste Ebene, Mérigoum. R. **106**, 153
Tswett, Michel, Erfinder der chromatographischen Adsorptionsanalyse, Dhéré. R. **106**, 220
Tuberkulöser Käse, Entstehung, Haeger. R. **107**, 79

Übermikroskop, Temperaturerhöhung der Objekte, v. Borries und Glaser. O. **106**, 123
Übermikroskopie, Entwicklung und Beziehungen zur Kolloidchemie, Ruska. O. **107**, 2, 222
Ultramikronen, Beugungserscheinungen, Heimstädt. R. **106**, 220
Ultraschallgebiet, Absorptionsmessungen, Born. R. **106**, 68
Ultraviolettabsorption des Tabakmosaikvirus, Schramm u. a. R. **107**, 77
Ultraviolettspektrum zweier Gelatinen verschiedenen isoelektrischen Punktes, Absorptionsbanden, Rousselot. R. **107**, 75
Ultraviolettstrahlen-Resistenz anthokyanhaltiger Zwiebelepidermiszellen, Biebl. R. **106**, 223

Vergiftungen mit Mangan und Manganpneumonien, Heine. R. **107**, 216
Vergiftungsgleichung $(c-c_0)(\tau-\tau_0-m) = K$, Prüfung an der Saponinpenetration in das Kiemenepithelium von Alburnus lucidus Heck, Macovski u. a. R. **106**, 68
Verwitterung, rezente und fossile, der Gesteine innerhalb Deutschlands, Blank u. a. R. **107**, 76
Viniduraüskleidung, Technik, Sirot. R. **106**, 77
Vinylchlorid, niederpolymeres, und Anwendung, Wick u. a. R. **106**, 77
Virus. Folgerungen der Forschung über Kälte- und Trockenresistenz kleinster pflanzlicher Zellen für die Methodik der Viruskonservierung, Kaiser. R. **107**, 153
— und Katalase, Yamafuji u. a. R. **106**, 224
Virusforschung, Probleme, Blumenberg. R. **106**, 155
Viruskrankes Zuckerrohr, Atmung und Katalasewirkung, Yamafuji u. a. R. **107**, 155
Viskosezellwollen, Aufbau, Lauer u. a. R. **106**, 66
Viskosimeter mit Drehscheibe, Ridgen. R. **107**, 213
Viskosität der Lösungen makromolekularer Substanzen, Theorie, Hermans: Einfache Theorie der Viskosität makromolekularer Lösungen in extremer Verdünnung auf Grund der veränderlichen Knäuelgestalt. O. **106**, 22; Konzentrationsabhängigkeit, allgemeine Betrachtungen. O. **106**, 95
— und Teilchengröße, Formen der Funktionen zwischen ihnen, insbesondere in Lösungen eukolloider Stoffe, Ostwald. O. **106**, 1
Viskositätsmessung an wässerigen Zucker- und Natriumphosphatlösungen, Roßmann und Kayser. O. **106**, 36

Viskositätsmessungen an Abwässern, Schultze. R. **106**, 76
— an Lösungen verschiedener Desaminoproteine, Jirgensons. R. **107**, 75
— an Viskoselösungen, Takei. O. **106**, 30
Vitamin C, histochemische Untersuchungen zu seinem Nachweis und seiner Lokalisation im Auge, Schmid u. a. R. **106**, 71
— K und Plasmaeiweiß, Marx u. a. R. **107**, 77

Wachs. Optik und Struktur der Pflanzenwachse, Weber. R. **106**, 221
Wachstum. Appositions- oder Intussuszeptionswachstum? Wieler. R. **106**, 71
— gleitendes, und Zellgestalt der Pflanzen, Meeuse. R. **106**, 72
— und Giftempfindlichkeit des Pilzes Absidia orchidis, Einfluß der Azidität, Dagys u. a. R. **107**, 155
Wasserdampf, Übersättigung bei der spontanen Keimbildung, Sander u. a. R. **106**, 154
Wasserhaushalt, Neues, Wundt. R. **106**, 154
Wasserstoff, Messungen der Adsorption an Glas, Keesom. R. **106**, 64
Weizenstärke, Fraktionierung: Mahlen; Reduktionsvermögen der Stärkefraktionen, Lampitt u. a. R. **107**, 219
Wellen s. Kapillarwellen
Wolframblau, Zusammensetzung, Glemser u. a. R. **107**, 78
Wolle s. Schafwolle; Zellwolle
Wollkeratin, Reaktionsfähigkeit und Struktur, Elöd u. a. R. **107**, 213
Wurzeln. Elektrische Potentiale an durch Colchicin oder Heteroauxin hervorgerufenen Keulenwurzeln, Umrath u. a. R. **107**, 77

Xanthogenierung zellulosehaltiger Fasern in Emulsion zwecks Bestimmung der Xanthogenatviskosität und des Durchschnitts-Polymerisationsgrades: Entwicklung einer neuen Meßmethodik, Jayme und Wellm. O. **107**, 163

Zähelastische Kontinua, Strukturmechanik: Das Scheerungs—Spannungs-Diagramm, Umstätter. O. **107**, 81
Zähne. Netzmittel und Paradentalschäden, Mattig u. a. R. **107**, 219
Zelle, verschiedene Wirkung der α-Strahlen auf Kern und Plasma, Petrová. R. **106**, 72
Zellen, pflanzliche, zwischenzellige Beziehungen, insbesondere gleitendes Wachstum und Zellgestalt, Meeuse. R. **106**, 72
— überlebende, Wirkung denaturierender Agentien auf ihre Farbstoffdurchlässigkeit, Gordon. R. **106**, 156
Zellphysiologische Untersuchungen an Cladophora fracta, Moser. R. **107**, 214
Zellenresistenz und molekularer Protoplasmabau, Lepeschkin. R. **107**, 155
Zellkern, Wirkung des elektrischen Stromes, v. Lehotzky. R. **106**, 156
Zellmembran der Amöben, eine chromotrope Substanz, Spek u. a. R. **106**, 156
Zellstoffe, Reaktionsfähigkeit, Jayme. R. **107**, 157
— Saugvermögen, Wurz u. a. R. **107**, 157
Zellsubstanzen in Reaktion mit Farbstoffen, Kelley. R. **106**, 76
Zellteilung, Physiologie, Bujard. R. **106**, 221
Zellulose. Struktur der Bakterienzellulose, Franz u. a. R. **106**, 65
— Umsetzung mit Formaldehyd, Dillenius. R. **106**, 75
Zellulosefasern, Lauer u. a. R. **107**, 74
— Durchdringbarkeit, Frey-Wyssling. R. **106**, 72
— native, Zusammenhänge zwischen morphologischer Struktur und Kettenlänge, Dolmetsch, Franz und Correns. O. **106**, 174
— Sorption organischer Dämpfe, Lauer. O. **107**, 86; Bestimmung der Dichte in verschiedenen Medien, Lauer und Westermann. O. **107**, 89; Der Faserbau, Lauer. O. **107**, 93
Zellulosemolekül, physikalische Chemie, Svedberg. R. **106**, 219
Zellulosen, native, Abbau in Eisessig in Gegenwart von Mineralsäuren, Marschall und Stauch. R. **107**, 152
Zellwände, pflanzliche verholzte, Technologie. Zugfestigkeit von Papieren aus Fichten-Sulfitstoffen, Klauditz. R. **106**, 153
Zellwolle. Aufbau von Viskosezellwollen, Lauer u. a. R. **106**, 66
Zellwollhartgewebe, Öl- und Wasseraufnahme, Nitsche. R. **106**, 77
Zement. Beeinflussung des Flüssigkeitsgrades und der elektrischen Leitfähigkeit des Portlandzement-Klinkerglases im Temperaturbereich von 1300—1450° C durch Flußmittel sowie seine technische Bedeutung, Endell u. a. R. **107**, 216
Zink, Witterungsbeständigkeit, Schikorr u. a. R. **106**, 73
Zucker- und Natriumphosphatlösungen, wässerige, Viskositätsmessung, Roßmann und Kayser. O. **106**, 36
Zucker s. a. Traubenzucker
Zuckerrohr, viruskrankes, Atmung und Katalasewirkung, Yamafuji u. a. R. **107**, 155
Zwiebelepidermiszellen, anthokyanhaltige, UV-Strahlenresistenz, Biebl. R. **106**, 223
Zytoplasma, Bau, Schmidt. R. **107**, 215
— Die „Silbergranula", Bauer. R. **106**, 227

Verantwortlicher Schriftleiter: Dozent Dr. F. Horst Müller, Leipzig. Für die Anzeigen verantwortlich: Walter Altkukatz, Eichwalde-Schulzendorf, Kreis Teltow-Berlin. — Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32. Fernruf: Dresden 31 001. — Buchdruckerei Albert Hille, Dresden N 6. — Pl. 5.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Prof. Dr. Hans Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Juni 1944

Stellv. Vorsitzender: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32
Schriftführer: Prof. Dr. H. Erbring, Institut für Kunstfaserforschung an der Technischen Hochschule München 13, Franz-Joseph-Str. 31

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Prof. Dr. Hans Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten ohne feste Anstellung 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Zweck der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

Neu-Anmeldungen

Durch H. Erbring und H. A. Wannow:

Thormann, Friedrich, Dipl.-Ing., Dresden-A. 1, Wiener Straße 6, Deutsches Forschungsinstitut für Textilindustrie.

Reichardt, Helmut, Dipl.-Ing., Dresden-A. 1, Wiener Straße 6, Deutsches Forschungsinstitut für Textilindustrie.

Tagesnachrichten

Braunschweig. Dipl.-Ing. H. Ademeit, Assistent am Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule, erhielt als Hauptmann und Gruppenkommandeur in einem Jagdgeschwader im Osten das Eichenlaub zum Ritterkreuz des Eisernen Kreuzes.

Breslau. Generaldirektor Dipl.-Ing. Richard-Eugen Dörr, Leiter der Phrix-Werke A.-G., wurde von der Technischen Hochschule Breslau im Hinblick auf seine Verdienste auf dem Gebiet der Industrie der halbsynthetischen Faserstoffe mit der Würde eines Dr.-Ing. e. h. ausgezeichnet.

Gießen. Prof. Dr. E. Küster, Direktor des Botanischen Instituts der Universität Gießen, vollendete am 28. Juni 1944 sein 70. Lebensjahr.

Göttingen. Dr. phil., Dr.-Ing. e. h. Ludwig Prandtl, o. Prof. für Strömungslehre, erhielt den Leibniz-Preis.

Halle (Saale). Dr. habil. Friedrich Asinger wurde die Lehrbefugnis für organisch-chemische Technologie verliehen.

! *Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung* !

Hamburg. Dr. Peter Paul Koch, o. Prof. für Physik und Direktor des Physikalischen Staatsinstituts Hamburg, vollendete am 15. März 1944 sein 65. Lebensjahr.

Hannover. Dr. habil. M. Marder, der vor einiger Zeit verstorbene Leiter des Reichsinstituts für Erdölforschung und Dozent an der Technischen Hochschule, wurde nachträglich zum o. Prof. ernannt.

Leipzig. Prof. Dr. Arthur Scheunert, Präsident der Reichsanstalt für Vitaminprüfung und Vitaminforschung, erhielt aus Anlaß der Vollendung seines 65. Lebensjahres die Goethe-Medaille für Kunst und Wissenschaft.

Marburg. Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. phil., Dr. med. h. c., Dr.-Ing. e. h. Rudolf Schenck feierte am 15. März 1944 sein 50jähriges Doktor-Jubiläum.

München. Dem em. o. Prof. Dr. Hans Theodor Bucherer wurde in Würdigung seiner Verdienste um die Entwicklung der Chemie und Technologie organischer Farbstoffe aus Anlaß der Vollendung des 75. Lebensjahres die Goethe-Medaille für Kunst und Wissenschaft verliehen.

o. Prof. Dr. Otto Hönigschmid erhielt aus Anlaß der Vollendung seines 65. Lebensjahres in Würdigung seiner Verdienste auf dem Gebiete der analytischen Chemie die Goethe-Medaille für Kunst und Wissenschaft.

Geh. Rat Dr. med., Dr. phil. e. h., Dr. jur. e. h. Walter Straub, o. Prof. und Direktor des Pharmakologischen Instituts der Universität München, vollendete am 8. Mai 1944 sein 70. Lebensjahr.

Dr. habil. Martin Strell wurde zum Dozenten für organische und allgemeine Chemie an der Technischen Hochschule München ernannt.

Der em. o. Prof. für Experimentalphysik Geh. Reg.-Rat Dr. rer. nat., Dr.-Ing. e. h. Jonathan Zenneck feierte am 9. Mai 1944 sein 50jähriges Doktor-Jubiläum.

Münster i. W. Dr. habil. E. Menne wurde zum Dozenten für physiologische Chemie ernannt.

Dr. Hans Seifert, Prof. für Mineralogie und Petrographie an der Universität Münster, wurde zum o. Prof. ernannt.

Nördlingen. Dr. phil. Rudolf Reiger, em. o. Prof. für theoretische und angewandte Physik, früher Universität Erlangen, ist vor einigen Monaten verstorben.

Prag. Dr. Friedr. Niethammer, o. Prof. für Elektrotechnik und Direktor des Elektrotechnischen Instituts der Deutschen Technischen Hochschule Prag, vollendete am 3. März 1944 sein 70. Lebensjahr.

Rostock. Der em. o. Prof. für organische Chemie Richard Stoermer feierte am 1. März 1944 sein 50jähriges Doktor-Jubiläum.

Straßburg. Prof. Dr. Dietrich Beischer wurde zum o. Prof. an der Universität Straßburg ernannt, mit der Verpflichtung, das Fach Anorganische Chemie in Vorlesungen und Übungen zu vertreten.

Stuttgart. Der Prof. für Elektrische Meßtechnik Reinhold Bauder an der Technischen Hochschule Stuttgart wurde zum o. Prof. ernannt.

Wien. Dr. Erwin Fues, Breslau, Prof. für theoretische Physik, wurde zum o. Prof. an der Universität Wien ernannt.

Selen-Photoelemente

Lieferbar in verschiedenen Größen von 12—145 mm Durchmesser

Ausführliche Druckschriften stehen zur Verfügung

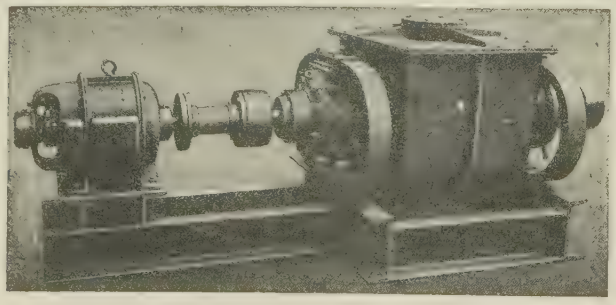
Spezialfabrik lichtelektrischer Zellen und Apparate

DR. B. LANGE

DR. B. LANGE BERLIN

BERLIN-ZEHLENDORF-W, HERMANNSTR. 14-18

Fernruf: Sammel-Nr. 850888 — Telegr.-Adr.: Photozelle Berlin



50-Ltr.-Schwingmühle

Verlangen Sie unsere Druckschriften!

Staubfeinheiten von kolloidem Charakter

SIEBTECHNIK GMBH MÜLHEIM-RUHR

Amidosulfosäure

Kahlbaum

Reagens zur restlosen Zerstörung von HNO_2 vor dem NO_3' Nachweis

4

Wie alle Reagenzien

Kahlbaum

in bewährter Reinheit

SCHERING A.G. BERLIN

Demnächst beginnt zu erscheinen:

Fortschritte der physikalischen Chemie

herausgegeben von

Dr. P. Harteck
o. Prof. und Direktor des Inst. für physikal. Chemie der Universität Hamburg

Dr. H. Ulich
o. Prof. u. Dir. d. Institutes für physik. Chemie u. Elektroch. der T. H. Karlsruhe i. B.

Zweck und Ziel der Sammlung

Nach zusammenhängenden, kurzen, kritischen und zukunftsweisenden Fortschrittsberichten auf dem Gebiet der reinen und angewandten physikalischen Chemie besteht zweifellos ein Bedürfnis. Monographien und Handbücher vermögen dieses nicht ausreichend zu befriedigen, auch nicht Einzelabhandlungen in Zeitschriften.

In dieser neuen Sammlung von Einzelarbeiten werden Berichte aus allen Gebieten der physikalischen Chemie erscheinen, die berufene Fachleute über die Fortschritte ihres Arbeitsgebietes in für weitere Kreise der chemischen und physikalischen Wissenschaft und Praxis sowie der Nachbarwissenschaften verständlicher und anregender Weise erstatten.

Die Bändchen erscheinen zwanglos je nach Bedarf in verschiedenem Umfang. Jedes Bändchen ist einzeln käuflich. — Nähere Mitteilungen folgen.

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

Soeben erschien:

Die Welt der vernachlässigten Dimensionen

Eine Einführung in die Kolloidchemie
Mit besond. Berücksichtigung ihrer Anwendungen

Von

Prof. Dr. Wolfgang Ostwald

12., unveränderte Auflage

XV, 325 Seiten, mit 43 Abb. und 7 Tafeln. (1944)
Kart. RM 10.80

Dieses Buch ist zweifellos die vorzüglichste Einführung in das ausgedehnte Gebiet der Kolloidchemie, die ihm viele Jünger verdankt. Die Fülle der Ergebnisse und Methoden und die noch größere der Anregungen dieser Wissenschaft, die hier in so packender Weise vor uns ausgebreitet wird, eröffnet dem Leser die kaum geahnte Welt der kolloiden Dimensionen.

Schultze in: ***Ber. über die ges. Biologie***

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden u. Leipzig

E. MERCK DARMSTADT

ARZNEIMITTEL
CHEMIKALIEN
REAGENZIEN

DER CHEMISCHEN FABRIK

E. Merck

DARMSTADT

WELTBEKANNT DURCH
REINHEIT UND ZUVERLÄSSIGKEIT

Hautschädigungen durch Lösungsmittel (Benzin, Petroleum, Äther, Alkohol, Terpentin usw.) verhindern oft die erstrebte Leistungssteigerung durch den Ausfall an Arbeitsstunden.

Wirksamen Schutz gegen die meisten Lösungsmittel gewährt die Hautschutzsalbe

Blankonin

Carl Blank, Bonn/Rh., Chem.-pharm. Abtlg.

In Vorbereitung:

Kunststoffchemie
in Einzeldarstellungen

Unter Mitwirkung namhafter Fachmänner aus Theorie und Praxis herausgegeben von

H. von Euler Stockholm — **E. Jenckel** Aachen — **W. Scheele** Celle

ZWECK UND ZIEL DER SAMMLUNG:

Da die in raschem Aufbau befindliche Kunststoffchemie hauptsächlich durch die Technik beeinflußt wurde, ist die rein wissenschaftliche Forschung auf diesem Gebiet noch nicht hinreichend entwickelt und auch das Schrifttum über Kunststoffe vorwiegend von der Praxis und der technischen Anwendung beherrscht. Die rein chemischen Erkenntnisse finden sich meist in nicht allgemein zugänglichen Patenten des In- und Auslands niedergelegt.

Die aber nunmehr notwendige wissenschaftlich-theoretische Behandlung kann angesichts der Fülle des Materials in einer Gesamtdarstellung von einem einzigen Autor jetzt kaum geschaffen werden. Es wird daher die Kunststoffchemie in einzelne Themen aufgelöst und in zwanglos erscheinenden Bändchen behandelt werden.

Mitteilungen über die ersten Bände erscheinen später.

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig

Elektrochemisches Praktikum

Von Dr. Dr.-Ing. e. h. **Erich Müller**
ord. Prof. und Direktor i. R. des Laboratoriums für Elektrochemie und physikalische Chemie an der Technischen Hochschule zu Dresden

Mit einem Begleitwort von
Dr. Dr.-Ing. e. h. Fritz Foerster†
Geh. Hofrat, o. Prof. u. Direktor des Anorganisch-Chem. Laboratoriums an der Techn. Hochschule, Dresden

6., veränderte Auflage

XVI, 287 Seiten, mit 90 Abbildungen, 8 Skizzen und 8 Schaltungsskizzen. (1942) Preis geb. RM 10.—

Verlag Theodor Steinkopff, Dresden u. Leipzig

Zum sofortigen Eintritt

anorganischer Chemiker

mit Erfahrungen auf dem Gebiet der Kolloidchemie zur Leitung eines Fabriklaboratoriums **gesucht.** Bew. m. Unterl. erb. u. H. G. 527 an Ala, Hamburg 1

Bitte

beziehen Sie sich bei Bestellungen u. Anfragen auf die

Kolloid-Zeitschrift

Soeben erschien:

KURZE EINFÜHRUNG IN DIE KOLLOIDCHEMIE
unter besonderer Berücksichtigung der anorganischen Kolloide

Von **Professor Dr. A. LOTTERMOSER,** Dresden

VIII, 223 Seiten, mit 66 Abbildungen. (1944) RM 9.—, geb. RM 10.—

Einer der ältesten Kolloidchemiker, A. Lottermoser, der frühere Direktor des Kolloidchemischen Instituts an der Technischen Hochschule in Dresden und Ehrenmitglied der Kolloid-Gesellschaft, legt mit diesem Werk, das aus der Vorlesung zur Einführung in die Kolloidwissenschaft für Studierende der Chemie und Naturwissenschaften entstanden ist, seine großen Erfahrungen nieder. — Unter besonderer Betonung der anorganischen Kolloide wurden vor allem die wissenschaftlichen Grundlagen eingehend dargestellt. Dem Charakter einer Einführung entsprechend beschränkte sich dagegen die Beschreibung der Meßmethoden auf die gebräuchlichsten, während die weniger benutzten in ihrem quantitativen Zusammenhange in großen Zügen umrissen wurden. Von den Darstellungsmethoden kolloider Lösungen wurden die wichtigsten ausgewählt und ausführlicher beschrieben. — Seinen Zweck, für das ganze Gebiet der Kolloidchemie Verständnis zu wecken und neue Freunde für diese Wissenschaft zu gewinnen, wird das kleine Werk zweifellos erfüllen.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

CONDUX-MÜHLEN

Für das Laboratorium, für den Betrieb

vermahlen — zerfasern

— trocken oder naß — weiche, zähe spröde u. elastische Stoffe aller Art

CONDUX-WERK

Anfragen sind an den Verlag der Kolloid-Z. zu richten.

Lackvertreter

bei Holzindustrie gut eingeführt zum Verkauf von **Kauritleim** gesucht. Angebote erb. unter D. N. 3422 an Ala, Anz.-Ges., Berlin W 35, Potsdamer Straße 68

Schnellbinderleim-Rezepte

von Verfügungsberechtigten zu kaufen gesucht. Angebote erbeten unter D.N. 3417 an Ala, Anz.-Ges., Berlin W 35

Niederdruckpumpe nach Höppler

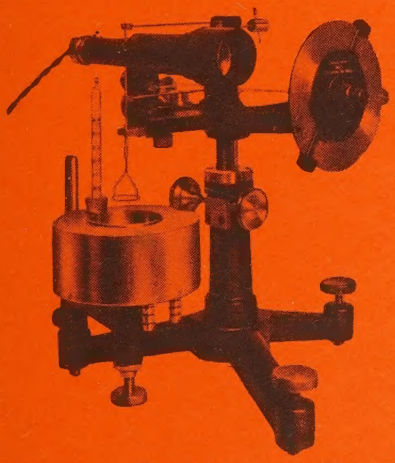
Die unzerbrechliche, rückschlagfreie Präzisions-Wassserstrahlpumpe.

Endvakuum ab 0,5 atü.

Gebr. Haake
Fabrik wissenschaftlicher Apparate
Anfragen vermittelt:
R. Henker, Dresden N 6, Louisenstr. 14

Interfacial-Tensiometer

nach Lecomte du Nouy
Neues verbessertes Modell n. Dr. Fr. Seelich



Prüfung von Emulgier- und Netzmitteln
Nachweis von Oxydations- und Polymerisationsvorgängen

A. Krüss · Hamburg 39b
Optisch-mechanische Werkstätten
Inh. Dr. Paul Krüss — Gertigstraße 31

das hautschonende Reinigungsmittel in Hartstückform

Völlig alkali- und seifefrei, hautsauer mit Gehalt an hautverwandtem Fettungsstoff und Vitamin F für

berufsgefährdete und geschädigte Haut

Markenpflichtig! Zu beziehen durch Apotheken und Drogerien gegen Markenabschnitt „1 Stck. Einheitsseife" der Reichsseifenkarte

ALLEINHERSTELLER:

Cirine-Werke, Chemnitz

Hautschäden bedeuten
Arbeitsminderung
Arbeitsunfähigkeit
Leistungsausfall
sie werden verhindert
durch

Praecutan
1941

das schwachsaure Therapeutikum

Hautschonendes, quellungsfreies Tiefenreinigungsmittel

Vom Ausschuß zur Verhütung gewerblicher Hauterkrankungen (gemeinschaftlicher Ausschuß des Amtes Gesundheit u. Volksschutz der DAF. und der Deutschen Gesellschaft für Arbeitsschutz) empfohlen

Weitere Einzelheiten durch die Alleinhersteller:
Chemische Fabrik Stockhausen u. Cie.
Krefeld

HELLIGE OSMOMETER

nach Dr. G. V. Schulz

zur Bestimmung des Molekulargewichtes makromolekularer Stoffe mit Molekulargewichten über 5000, wie Zellulosederivate, Stärke, Glykogen, Polystyrole, Kunststoffe, Kautschuk usw.

Verlangen Sie Liste 24 os

F. HELLIGE & Co.
Freiburg i. Br.
Fabrik wissenschaftlicher Apparate

Unsere

Oxalfone

die bewährten oberflächenaktiven Mittel für die Faserveredlung und andere Zwecke

RUDOLF & CO. CHEMISCHE FABRIK
ZITTAU + WARNSDORF SUDETENLAND

Zur Verhütung und Heilung beruflicher Hautkrankheiten
hat sich
das hautschonende Reinigungsmittel

SATINA

hergestellt aus Hauteiweiß und milden Ölen hervorragend bewährt und verhindert den Ausfall wertvoller Arbeitskräfte.

Vorzüge: Intensiv reinigend · völlig reizlos schont den Säuremantel der Haut kalkbeständig · sehr wirtschaftlich.

Hautschutzpräparate:
SATINA-Creme u. **SATINA-Hautmilch**
beide Präparate enthalten das Hautvitamin F

Schrifttum und Auskunft durch
HEINRICH MACK NACHF.,
ULM A. D.